

**Nahinfrarotspektroskopische Untersuchungen zum Phasenverhalten
und zur Assoziation von 1-Hexanol und 1-Decanol in CO_2 , CClF_3
und SF_6 zwischen 320 und 400 K und bei Drücken bis zu 70 MPa**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

DIETER NICKEL

aus Essen

Bochum, März 1987

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	III
1. Einleitung	1
1.1 Thermodynamische Grundlagen	2
1.2 Apparative Methoden	10
1.3 Assoziationsverhalten von Alkoholen	13
2. Apparatur	16
2.1 Gesamtaufbau	16
2.2 Hochdruckmeßzelle	18
2.3 Temperierung und Temperaturmessung	22
2.4 Druckerzeugung und -messung	23
2.5 Rührsystem	24
3. Meßprinzip	26
3.1 Absorptionsbanden im Nahinfrarotbereich	26
3.2 Photospektrometrische Bestimmung der Konzentration	30
3.2.1 Bestimmung der optischen Weglänge	31
3.2.2 Bestimmung des Autoklaveninnenvolumens	32
3.2.3 Bestimmung der integrierten Absorbanz	33
3.2.3.1 Kombinationsbereich und erster Oberton der C-H-Streckschwingung	34
3.2.3.2 Erster Oberton der O-H-Streckschwingung	36
3.3 Durchführung der Messung	51
3.4 Verwendete Substanzen	52
3.5 Fehlerdiskussion	53
4. Meßergebnisse	56
4.1 Meßprogramm	56
4.2 Bestimmung der Absorptionskoeffizienten	57
4.3 Das System 1-Hexanol + CO ₂	61
4.4 Das System 1-Decanol + CO ₂	65

	Seite
4.5 Das System 1-Hexanol + CClF_3	70
4.6 Das System 1-Decanol + CClF_3	76
4.7 Das System 1-Hexanol + SF_6	81
4.8 Das System 1-Decanol + SF_6	85
5. Diskussion der Meßergebnisse	87
5.1 Löslichkeitsverhalten der Alkohole in überkritischen Gasen	87
5.1.1 Einfluß der Lösungsmittelgase auf die Löslichkeit der Alkohole	87
5.1.2 Einfluß der Lösungsmittelgasdichte	96
5.1.3 Vergleich der Löslichkeit von Alkanolen und Alkanen in überkritischen Gasen	103
5.2 Assoziationsverhalten der Alkohole	111
5.2.1 Einfluß der Gasdichte auf den Assoziationsgrad der Alkohole	111
5.2.2 Einfluß des Lösungsmittelgases auf den Assoziationsgrad in der flüssigen Phase	118
5.2.3 Monomerenanteil der Alkoholmoleküle	121
5.2.4 Konformerengleichgewicht zwischen den Alkoholmonomeren	125
6. Berechnungen an Phasengleichgewichten	128
6.1 Die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung	128
6.2 Die Deiters-Zustandsgleichung	130
6.3 Berechnungen an den untersuchten Systemen	133
7. Ausblick	153
8. Anhang	155
Tabellen der Meßergebnisse	156
Verzeichnis der Abbildungen	219
Verzeichnis der Tabellen	222
Literaturverzeichnis	223

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Hochdruckphasengleichgewichte und das Assoziationsverhalten von 1-Hexanol und 1-Decanol in Kohlendioxid, Monochlortrifluormethan und Schwefelhexafluorid bei Temperaturen zwischen 320 und 400 K und bei Drücken bis zu 70 MPa untersucht.

Die Messungen wurden mit einer Hochdruckapparatur durchgeführt, die nach der analytischen Methode ohne Probennahme arbeitet. Die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen wurde nahinfrarotspektroskopisch detektiert. Zur Bestimmung der Gesamtkonzentration der Alkohole wurden die Spektren des 1. Obertones der C-H-Streckschwingung (1655 - 1790 nm) und der Kombinationsschwingungen (2220 - 2370 nm) ausgewertet. Die Monomerenkonzentration der Alkohole wurde aus der Untersuchung des 1. Obertones der O-H-Streckschwingung erhalten.

Die CO_2 -Systeme weisen im untersuchten Meßbereich überall Flüssig-Gas-Phasengleichgewichte mit vollständiger Mischbarkeit bei höheren Drücken auf, während die SF_6 -Systeme in diesem Bereich Fluid-Fluid-Phasengleichgewichte bilden. Die CClF_3 -Systeme wechseln den Phasengleichgewichtstyp. Während bei niedrigen Temperaturen die gemessenen Isothermen (323,4 K für 1-Hexanol + CClF_3 ; 343 - 382,5 K für 1-Decanol + CClF_3) Fluid-Fluid-Phasengleichgewichte aufweisen, ergeben sich für die Isothermen bei höheren Temperaturen (362 - 402 K für 1-Hexanol + CClF_3 ; 402 K für 1-Decanol + CClF_3) Flüssig-Gas-Phasengleichgewichte.

Die Löslichkeit der Alkohole in den drei untersuchten Gasen wurde im unteren Druckbereich direkt verglichen. Hierbei wurde festgestellt, daß CClF_3 bei Drücken bis 20 MPa in großen Bereichen ein besseres Lösungsmittel als CO_2 ist und daß unterhalb von 10 MPa die Löslichkeit der Alkohole in weiten Teilgebieten auch in SF_6 besser ist als in Kohlendioxid.

Der Einfluß der Lösungsmittelgasdichte auf die Löslichkeit der Alkohole wurde untersucht. Bei den CO_2 -Systemen nimmt in großen Teilen des untersuchten Meßbereiches, bedingt durch eine Abnahme der Lösungsmittelgasdichte, die Löslichkeit der Alkohole mit steigender Temperatur ab, während bei den anderen Systemen die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt. Darüberhinaus wurde festgestellt, daß das CClF_3 bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge das beste Lösungsmittel ist, während bezogen auf die Masseneinheit eingesetzten Lösungsmittels am wenigsten CO_2 für ein bestimmtes Lösungsvermögen benötigt wird.

Bei der Untersuchung des Assoziationsverhaltens ergab sich, daß die Alkohole in CClF_3 und in SF_6 stärker assoziiert sind als in CO_2 . Dieser Effekt ist auch in der flüssigen Phase noch feststellbar, obwohl dort die Konzentration des Gases sehr gering ist. Der stärkste Anstieg der Assoziation ist bei kleinen Alkoholkonzentrationen zu verzeichnen, während sich zu höheren Konzentrationen hin die relative Zunahme verringert.

Weiterhin wurde festgestellt, daß der Assoziationsgrad durch Erhöhung der Lösungsmittelgasdichte bei gleichbleibender Alkoholkonzentration abnimmt.

Schließlich wurde versucht, die Meßdaten mit der Redlich-Kwong- und der Deiters-Zustandsgleichung zu korrelieren. Die Deiters-Gleichung gibt im allgemeinen die Meßergebnisse besser wieder als die Redlich-Kwong-Gleichung. Die besten Anpassungen wurden bei den CO_2 -Systemen mit der zweiparametrischen Deiters-Gleichung unter Verwendung der van der Waals-Mischungsregeln erzielt, während bei den CClF_3 -Systemen die dreiparametrische Deiters-Gleichung die besten Übereinstimmungen mit den Meßergebnissen lieferte.

Die Güte der Berechnungen mit den unterschiedlichen Versionen der Deiters-Gleichung war von der untersuchten Temperatur abhängig. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Assoziation der Alkohole durch die eingesetzten Zustandsgleichungen nicht berücksichtigt wurde.

1. Einleitung

Die Löslichkeit schwerflüchtiger organischer Substanzen in überkritischen Gasen ist von grundlegendem wissenschaftlichen und anwendungstechnischem Interesse, z.B. für die Fluidextraktion und die Fluidchromatographie (Supercritical Fluid Chromatography, SFC). Komprimierte Gase können die Konzentration schwerflüchtiger organischer Substanzen in der Gasphase erhöhen. Die Konzentration kann hierdurch die nach dem Dampfdruck des Reinstoffes zu erwartende um mehrere Zehnerpotenzen übersteigen. Darüberhinaus ist das Assoziationsverhalten von Alkoholen ein sehr interessantes theoretisches Problem.

Einsatzmöglichkeiten der Fluidextraktion werden u.a. in Büchern und Übersichtsartikeln von Schneider, Stahl und Wilke /1/, Williams /2/, Brunner und Peter /3/, Randall /4/, Ely und Baker /5/, sowie Stahl, Quirin und Gerard /6/ ausführlich diskutiert. Die bedeutendsten industriellen Anwendungen der Fluidextraktion sind die Entcoffeinierung von Kaffeebohnen und die Hopfenextraktion mit überkritischem Kohlendioxid.

Die SFC erweist sich in den letzten Jahren immer mehr als wichtige Ergänzung zur Flüssigchromatographie und zur HPLC. Mit ihr lassen sich thermisch labile Stoffgemische trennen, die mit herkömmlichen Chromatographieverfahren nur schwer trennbar sind. Ausführlich werden die Anwendungsmöglichkeiten der SFC u.a. von Klesper /7/, van Wasen, Swaid und Schneider /8/ sowie Peadar und Lee /9/ beschrieben.

Sowohl in der Fluidextraktion als auch in der SFC ist Kohlendioxid das wichtigste Extraktionsgas. Es besitzt gute Lösungseigenschaften, ist kostengünstig und physiologisch unbedenklich. Der größte Nachteil ist die mangelhafte Selektivität, die durch die für viele verschiedene Substanzen gute Lösungswirkung hervorgerufen wird. Daher ist die Untersuchung anderer Extraktionsgase von steigendem Interesse. Hier sind u.a. Ethan, Ethylen, Stickstoff, Distickstoffoxid, Trifluormethan, Tetrafluormethan, Monobromtrifluormethan und die in dieser Arbeit untersuchten Monochlortrifluormethan und Schwefelhexafluorid zu erwähnen.

1.1 Thermodynamische Grundlagen

Das Löslichkeitsverhalten schwerflüchtiger organischer Substanzen in überkritischen Gasen hängt von einer Reihe verschiedener Stoffeigenschaften ab, wie z.B. der Gasdichte, dem Dampfdruck der schwerflüchtigen Komponente, dem Dipolmoment, der Polarisierbarkeit und der Ionisierungsenergie. Um die Einsatzmöglichkeiten von Extraktionsgasen abschätzen zu können, ist die Kenntnis der jeweiligen Fluidphasengleichgewichte unerlässlich. Ausführliche Überblicke über die verschiedenen Phasengleichgewichtstypen geben Rowlinson und Swinton /10/, Schneider /11/, /12/, /13/, Streett /14/ sowie Koningsveld und Diepen /15/.

An dieser Stelle soll nur kurz auf die Gleichgewichtstypen eingegangen werden, die für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme wichtig sind. Die Abbildung 1.1 zeigt verschiedene pT_x -Zustandsflächen und die entsprechenden $p(T)$ -Projektionen /13/, /16/. Komponente I ist die jeweils leichtflüchtige Substanz, Komponente II meist eine organische Verbindung.

Der einfachste Fall, der gleichzeitig die beste gegenseitige Mischbarkeit beschreibt, ist in den Abb. 1.1a und 1.1b dargestellt. Die kritische Kurve führt ohne Unterbrechung vom kritischen Punkt der reinen Komponente I zum kritischen Punkt der reinen Komponente II. Die verschiedenen Möglichkeiten des Kurvenverlaufs werden in den $p(T)$ -Projektionen in Abb. 1.1b gezeigt. Die kritische Kurve kann über ein Maximum (1), monoton (2) oder über ein Minimum (3) verlaufen. Die sich unterhalb der kritischen Kurve im Gleichgewicht befindlichen Phasen bilden ein Flüssig-Gas-(lg)-Gleichgewicht.

In den Abb. 1.1c und 1.1d ist der zweite mögliche Phasengleichgewichtstyp dargestellt. Systeme dieser Art besitzen zwei kritische Kurven. Einerseits verläuft auch hier eine ununterbrochene kritische Kurve zwischen beiden kritischen Punkten der reinen Stoffe. Darüberhinaus gibt es bei Temperaturen unterhalb des kritischen Punktes der Komponente I eine weitere kritische Kurve. Diese beginnt am kritischen Endpunkt C am Ende der Dreiphasenlinie (llg) und geht entweder zu höheren Drücken und tieferen Temperaturen (1) oder zu höheren Drücken

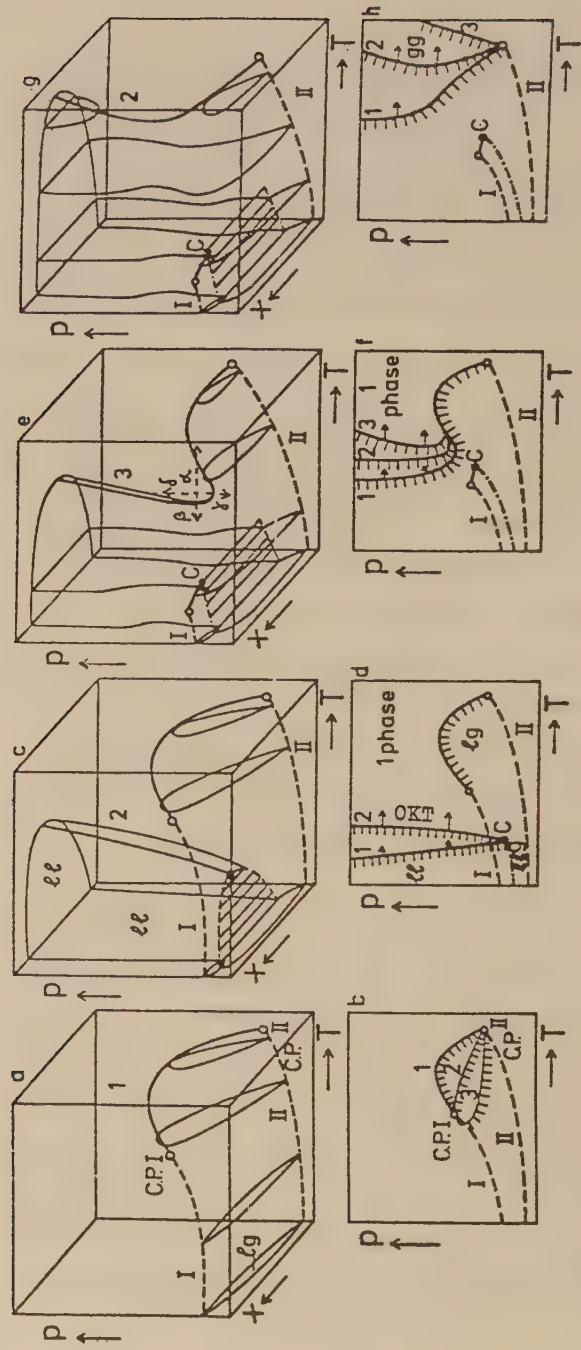


Abb. 1.1 Phasengleichgewichte in fluiden Zweistoffsystemen aus den Komponenten I und II
 pTx-Zustandsflächen (a,c,e,g) und p(T)-Projektionen (b,d,f,h).
 --- = Dampfdruckkurve der reinen Komponente, — = kritische Kurve,
 — = p(x)-Isotherme, -.-.- = Dreiphasenlinie llg, OKT = Obere kritische
 Entmischungstemperatur, C = Kritischer Endpunkt, x = Molenbruch /13/, /16/

und höheren Temperaturen (2). Links von dieser kritischen Kurve koexistieren zwei flüssige Phasen, die als ll-Gleichgewicht bezeichnet werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden koexistierende Phasen dieses Typs als Fluid-Fluid-(fl-fl)-Gleichgewicht bezeichnet.

Eine weitere Herabsetzung der gegenseitigen Mischbarkeit ist in den Abb. 1.1e und 1.1f gezeigt. Die kritische Kurve beginnt am kritischen Punkt der Komponente II und führt über ein Druckmaximum. Vor Erreichen des kritischen Punktes der Komponente I durchläuft die kritische Kurve dann ein Druckminimum und biegt zu höheren Drücken hin ab. Hier sind erneut verschiedene Kurvenarten möglich. Die kritische Kurve kann zu tiefen Temperaturen (1), ohne Temperaturänderung (2) oder zu höheren Temperaturen (3) verlaufen. Bei Gleichgewichten dieser Art liegt ein kontinuierlicher Übergang von lg- zu ll-Gleichgewichten bei Temperaturerniedrigung vor. Besonders interessant ist der Fall (3), der später noch diskutiert werden wird. Eine weitere kritische Kurve, die normalerweise bei relativ niedrigen Temperaturen liegt, beginnt am kritischen Punkt der Komponente I und endet am kritischen Endpunkt C auf der Dreiphasenlinie (llg).

Die geringste gegenseitige Mischbarkeit zeigen die Beispiele in den Abb. 1.1g und 1.1h. Hier beginnt die kritische Kurve am kritischen Punkt der Komponente II und läuft zu höheren Drücken und entweder zu niedrigeren Temperaturen (1), oder zunächst über ein Temperaturminimum und dann zu höheren Temperaturen (2) oder direkt zu höheren Temperaturen (3).

In der Abb. 1.2 ist noch einmal der $p(T)$ -Schnitt für das Beispiel 3 in der Abb. 1.1f vergrößert dargestellt. Phasengleichgewichte dieser Art sind besonders interessant für Anwendungen in der Fluidextraktion, da hier durch geschickte Variation von Druck und Temperatur verschiedene Übergänge aus dem einphasigen Gebiet in die zweiphasigen Bereiche möglich sind. Geht man z.B. von dem Punkt G im Einphasengebiet aus, so kann man eine Entmischung durch eine Temperaturerhöhung (α), eine Temperaturerniedrigung (β), eine Druckerniedrigung (γ) oder durch eine meist sehr große Druckerhöhung (δ) erreichen.

Die in der Abb. 1.1 gezeigten Diagramme geben die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen als Molenbruch x an. Für die Anwendung in der Fluidextraktion und auch der Fluidchromatographie ist es besser, die Konzentration c der beteiligten Komponenten in Stoffmenge/Volumen oder in Masse/Volumen zu ken-

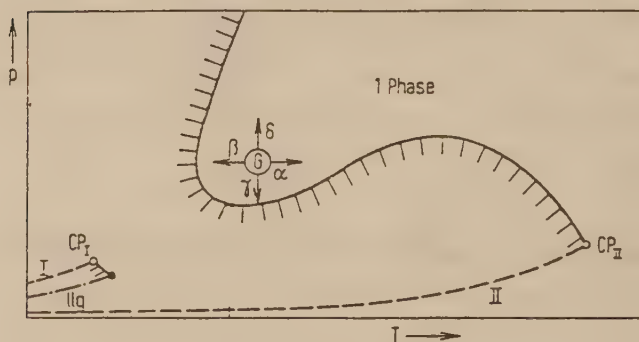


Abb. 1.2 $p(T)$ -Diagramm für den Fall 3 in Abb. 1.1.f /16/

nen. Eine Umrechnung der Molenbrüche in Konzentrationen ist nur bei gleichzeitiger Kenntnis der pVT-Daten der Mischung möglich. Diese Daten sind meist nicht bekannt.

Der Unterschied zwischen Auftragungen gegen den Molenbruch und solchen gegen die Konzentration soll mit Hilfe der Abb. 1.3 erläutert werden /17/. Die Abb. 1.3a zeigt eine p(T)-Projektion, wie sie z.B. für das System Decan + CO₂ vorliegt. In der Abb. 1.3c ist das p(x₂)-Diagramm bei konstanter Temperatur T₁ dargestellt. Der untere Teil der Kurve, der vom Punkt A zum Maximum D verläuft, gibt die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente 2 im überkritischen Gas 1 an. Die Kurve zwischen dem Punkt B und dem Maximum D beschreibt die Löslichkeit des überkritischen Gases 1 in der schwerflüchtigen Komponente 2. Der Punkt D ist der binäre kritische Punkt bei der Temperatur T₁. Wenn nur die reine Komponente 2 vorliegt, so ist der Molenbruch der Gasphase x_2^g und der der flüssigen Phase x_2^l gleich 1. Die Punkte A und B, die die Zusammensetzung der Gasphase und der flüssigen Phase der reinen Substanz 2 angeben, fallen daher zusammen. Obwohl die Molenbrüche in beiden Phasen gleich sind, unterscheiden sich die Konzentrationen meist um mehrere Zehnerpotenzen. Dieses verdeutlicht die Abb. 1.3e, in der die Zusammensetzung in Konzentrationseinheiten aufgetragen ist. Der Punkt A gibt die Konzentration der reinen Substanz 2 in der Gasphase und der Punkt B die Konzentration der reinen Substanz 2 in der flüssigen Phase an. Da die Größenordnung der Konzentrationen in den beiden Phasen sehr unterschiedlich ist, ist der dekadische Logarithmus der Konzentration $\log c_2$ aufgetragen.

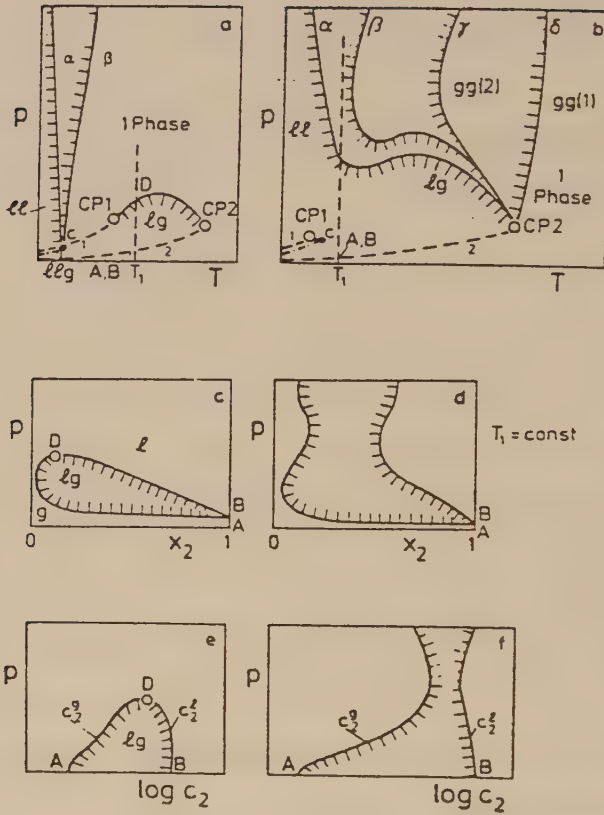


Abb. 1.3 Phasenverhalten in fluiden Zweistoffsystemen /17/

- a, b $p(T)$ -Projektionen
- c, d $p(x_2)$ -Isothermen
- e, f $p(\log c_2)$ -Isothermen

Die Abb. 1.3b,d,f zeigen drei entsprechende Auftragungen für einen anderen Phasendiagrammtyp einer binären Mischung. Ein Beispiel für den Fall β in der Abb. 1.3b ist das System Squalan + CO_2 . In der Abb. 1.3d ist ein $p(x_2)$ -Schnitt bei der Temperatur T_1 dargestellt. Auch für dieses Beispiel ist die Zusammensetzung sowohl als Molenbruch (Abb. 1.3d) als auch als Konzentration (Abb. 1.3f) angegeben. Die Punkte A und B, die der Zusammensetzung der reinen Komponente 2 entsprechen, fallen in der Abb. 1.3d zusammen, während sie sich in der Abb. 1.3f um mehrere Zehnerpotenzen unterscheiden.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß im Rahmen dieser Arbeit für die Dichte ρ und die Konzentration c teilweise von der IUPAC-Norm abweichende Einheiten verwendet werden. Die IUPAC schreibt für die Dichte ρ die Einheit g.cm^{-3} und für die Konzentration c mol.cm^{-3} vor. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in dieser Arbeit mit ρ die jeweilige Gasdichte in g.cm^{-3} und mit c die Konzentration der Alkohole in mg.cm^{-3} bezeichnet. Lediglich in Kapitel 5.1.2 werden zur Veranschaulichung bestimmter Effekte beide Größen in mol.cm^{-3} umgerechnet. Dies wird jeweils gesondert angegeben.

Überblicke über gemessene Hochdruckphasengleichgewichte der verschiedenen Gleichgewichtstypen finden sich u.a. bei Rowlinson und Swinton /10/ sowie bei Schneider /16/, /17/, /18/, /19/.

1.2 Apparative Methoden

Die beiden wichtigsten Methoden zur Untersuchung von Hochdruckphasengleichgewichten sind die synthetische und die analytische Methode.

1. Die synthetische Methode

Bei der synthetischen Methode wird zunächst eine Mischung bekannter Zusammensetzung in eine Hochdruckmeßzelle gefüllt. Druck und Temperatur werden so eingestellt, daß die Mischung homogen wird. Anschließend werden der Druck oder die Temperatur in der Weise variiert, daß eine Entmischung eintritt. Die Beobachtung dieses Vorganges erfolgt zumeist mit optischen Methoden. Nachdem die Entmischung aufgetreten ist, wird der zuvor geänderte Parameter so variiert, daß das Einphasengebiet erneut erreicht wird. Durch Wiederholung dieses Vorganges bei verschiedenen Drücken und Temperaturen läßt sich sehr schnell eine komplette Isoplethe vermessen.

Diese Methode ist in der Nähe des kritischen Punktes sehr genau, da hier beim Eintreten der Entmischung zwei Phasen mit etwa gleich großem Volumen entstehen, so daß der Übergang optisch sehr leicht erkennbar ist, sofern sich die Brechungsindices ausreichend unterscheiden. Ungenau wird diese Methode in größerer Entfernung vom kritischen Punkt; da beim Übergang in das Zweiphasengebiet von der einen Phase zunächst nur sehr wenig entsteht, muß man relativ weit in das Zweiphasengebiet eindringen, bis die Ent-

mischung erkennbar wird. Hierdurch werden die Meßwerte verfälscht.

Die synthetische Methode ist apparativ wenig aufwendig, da die Innenvolumina der Meßzelle nur einige Kubikzentimeter betragen müssen. Apparaturen nach dieser Methode sind auch relativ preiswert. Mit der synthetischen Methode lassen sich nur für binäre Systeme die Konnoden festlegen.

2. Die analytische Methode

Bei der analytischen Methode wird eine Mischung in die Hochdruckmeßzelle gefüllt, und anschließend werden Druck und Temperatur so gewählt, daß ein gewünschter Punkt im Zweiphasengebiet erreicht wird. Das stoffliche Gleichgewicht wird durch Rühren der Mischung eingestellt. Im allgemeinen erfolgt die Detektion der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen durch eine Probennahme mit einer anschließenden Analyse, z.B. gaschromatographisch. Diese Methode ist in größerer Entfernung vom kritischen Punkt besonders genau. Da hier der Dichteunterschied der Phasen in der Regel sehr groß ist, trennen sich diese gut. In der Nähe des kritischen Punktes ist eine Trennung der Phasen oft nicht mehr möglich. Außerdem ändert sich in diesem Bereich schon bei einer kleinen Druckänderung, wie sie beispielsweise durch eine Probennahme hervorgerufen wird, die Zusammensetzung der Phasen stark.

In Bereichen barotroper Effekte treten die gleichen Probleme auf. Mit Barotropie bezeichnet man den Effekt der Phasenumkehr, der dadurch hervorgerufen wird, daß die Dichte der oberen Phase über die Dichte der unteren ansteigt.

Die analytische Methode ist in größeren Bereichen genauer als die synthetische Methode. Sie ist aber apparativ aufwendiger, da große Innenvolumina benötigt werden. Durch teilweise lange Wartezeiten bis zur Einstellung des stofflichen Gleichgewichtes ist diese Methode sehr zeitaufwendig. Mit Apparaturen nach der analytischen Methode lassen sich auch für Mehrkomponentensysteme die Konnoden bestimmen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird eine spezielle Apparatur nach der analytischen Methode eingesetzt, die verschiedene Vorteile der synthetischen und der herkömmlichen analytischen Methode verbindet. Die Untersuchung der Zusammensetzung der koexistierenden Phasen erfolgt spektroskopisch direkt in der Hochdruckmeßzelle. Dadurch entfallen die Probleme, die bei einer Probennahme auftreten, und es können auch Phasen ähnlicher Dichte z.B. in der Nähe barotroper Bereiche untersucht werden.

Im Gegensatz zu den meisten anderen Methoden, bei denen die Zusammensetzung als Molenbruch erhalten wird, liefert die analytische Methode mit spektroskopischer Auswertung die Konzentrationen der beteiligten Komponenten. Eine Einschränkung dieser Methode liegt darin, daß für jede Kompo-

nente eine unabhängige Spektralbande vorhanden sein muß.

Beispiele für Apparaturen nach den verschiedenen Methoden geben z.B. Schneider /20/ sowie Deiters und Schneider/21/.

1.3 Assoziationsverhalten von Alkoholen

Das Assoziationsverhalten von Alkoholen wird hauptsächlich kalorimetrisch oder infrarotspektroskopisch untersucht. Im folgenden werden einige Beispiele für die verschiedenen Bestimmungsmethoden gegeben.

Die Untersuchung der Selbstassoziation von 1-Hexanol in Dodecan und von 1-Decanol in Decan durch die Messung der molaren Wärmekapazitäten wird von Costas und Patterson /22/ beschrieben.

Saris, Rosenholm, Sjoblom und Henriksson /23/ diskutieren das Assoziationsverhalten von 1-Decanol in Cyclohexan, Benzol und Octan anhand von Messungen der molaren Exzeßenthalpie der Mischungen.

Vergleiche zwischen kalorimetrischen und infrarot- bzw. nahinfrarotspektroskopischen Daten liefern Sherry /24/, DeGrandpre, Rosenholm, Lemelin und Jolicoeur /25/ und Kleeberg, Luck, Kocak und Zheng /26/, /27/ für verschiedene Systeme. Unter anderem werden Ergebnisse für das System 1-Hexanol + Hexan vorgestellt /26/.

Das Assoziationsverhalten der n-Alkanole wird anhand von spektroskopischen Messungen und aus Untersuchungen der Dielektrizitätskonstanten sowohl von Ibbitson und Moore /28/ in Cyclohexan und Tetrachlormethan sowie von Kunst, van Duijn und Bordewijk /29/ ebenfalls in Tetrachlormethan diskutiert.

Infrarot- und nahinfrarotspektroskopische Messungen des Assoziationsverhaltens der n-Alkanole ($C_1 - C_{18}$) sind von Wilson, De Alencastro und Sandorfy /30/ durchgeführt worden.

Allgemein werden weitere spektroskopische Messungen von Luck /31/, /32/, /33/ diskutiert. Luck und Zheng beschreiben den Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur /34/ sowie Schioeberg, Mentel und Luck den Druckeinfluß /35/ anhand von infrarot- bzw. nahinfrarotspektroskopischen Untersuchungen. Fletcher und Heller /36/ haben nahinfrarotspektroskopische Messungen zur Untersuchung des Assoziationsverhaltens von 1-Octanol und 1-Butanol in Decan durchgeführt. Der Druckeinfluß auf die Assoziatbildung ist auch schon in älteren Arbeiten von Fishman und Drickamer /37/, Jakobsen, Mikawa, Brasch und Katon /38/, /39/ sowie von Whalley /40/ spektroskopisch untersucht worden.

Speziell auf den Einfluß als Lösungsmittel eingesetzter halogenerter Kohlenwasserstoffe gehen Trudeau, Dumas, Dupuis, Guérin, Cole, Massuda und Sandorfy /41/, /42/, /43/ ein. Sie stellen fest, daß der Assoziationsgrad zurückgeht, wenn die Halogensubstituenten in der Reihenfolge Fluor, Chlor, Brom

geändert werden. Die anästhetisierende Wirkung der Alkohole, die durch den unterschiedlichen Assoziationsgrad hervorgerufen wird, wird diskutiert.

Modelle zur Beschreibung des Assoziationsverhaltens der Alkohole werden u.a. von Nagata, Tamura, Hofman und Kazunari /44/, Wenzel, Moorwood und Baumgärtner /45/, Stokes /46/, Treszczanowicz /47/, Bellemans, Ryckaert und Beltus /48/, Ksiazczak und Buchowski /49/, Brandani /50/ sowie Huyskens und Haulait-Pirson /51/, /52/ vorgestellt. Marsh und Kohler /53/ diskutieren in einem Übersichtsartikel verschiedene dieser Modelle.

Das Assoziationsverhalten von Alkoholen in überkritischen Gasen ist bisher noch nicht untersucht worden. Im Rahmen dieser Arbeit werden hierzu nahinfrarotspektroskopische Messungen sowohl im Entmischungsgebiet als auch im homogenen Bereich durchgeführt.

Erläuterungen zu Abb. 2.1:

Hochdruckzelle

MA = Meßautoklav

Druckerzeugung und Druckmessung

SP = Spindelpresse

V = Vorratsbehälter für Druckmittel

M1, M2, M3 = Manometer

Rührsystem

TFO = Transformator

SG = Signalgeber

SP1, SP2 = Spulen

Temperierung und Temperaturmessung

TM = Temperiermantel

TE = Thermoelement

VE = Vergleichsstelle für das Thermoelement

DVM = Digitalvoltmeter

Induktive Volumenbestimmung

Fe = Weicheisenkern

MMS = Mikrometerschraube

INP = Zweispulensystem

TFM = Trägerfrequenzmeßverstärker

Aufnahme und Auswertung der Absorptionsspektren

Cary 17H = UV-VIS-NIR-Photospektrometer

D = Detektor

Mo = Monochromator

L = Lichtquelle

A/D(R) = Digitalisierung des Referenzsignals

A/D(S) = Digitalisierung des Substanzsignals

HP 85 = Rechner

Die verschiedenen Bauteile der Apparatur werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

2.2 Hochdruckmeßzelle

Die Abb. 2.2 zeigt einen vertikalen Schnitt durch die aus dem Edelstahl Nimonic 90 bestehende Hochdruckmeßzelle, die im Probenraum eines Photospektrometers Cary 17H der Firma Varian eingebaut ist. Mit dieser Zelle sind Messungen im Temperaturbereich zwischen 300 und 450 K und bei Drücken bis zu 200 MPa möglich. Das maximale Innenvolumen der Zelle beträgt 45 cm^3 . Es kann durch das Hubvolumen des Trennkolbens um etwa ein Drittel reduziert werden.

Der Autoklav ist oben durch einen Bridgmanstempel [2] mit einer Teflonpackung [7] und durch einen Druckring [5] verschlossen. Diese selbstdichtende Anordnung wird durch einen, mit acht Schrauben an der Autoklavenwand [1] befestigten, Flansch [4] gehalten.

In der Autoklavenwand befinden sich am unteren Ende und auf etwa halber Höhe zwei gegenüberliegende Fensterpaare. Die Fenster bestehen aus synthetischen Saphiren [19] mit einem Durchmesser von 12 mm und einer Dicke von 9 mm. Jeder Saphir sitzt in einer Kappe [20] und wird durch einen konischen Stahleinsatz [17] und die Fensterverschraubung [16] gehalten. Die Länge des Stahleinsatzes bestimmt die optische Weg-

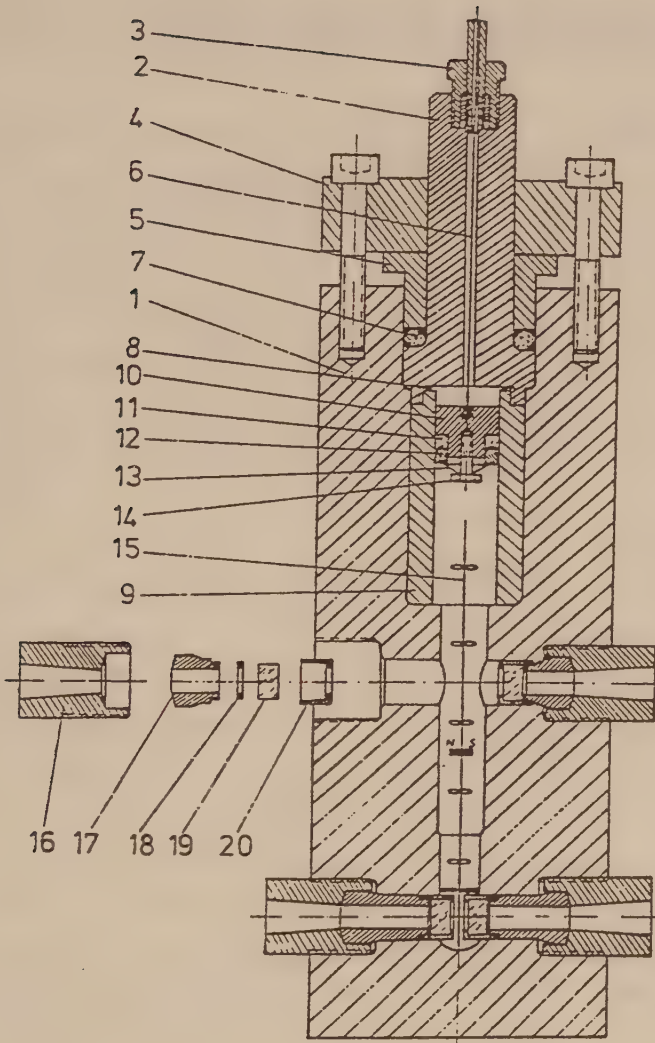


Abb. 2.2 Vertikaler Schnitt durch die optische Hochdruckzelle nach Swaid /54/, /55/, /56/ (Erläuterungen siehe nächste Seite)

Erläuterung der Bezeichnungen in **Abb. 2.2:**

1	=	Autoklavenwand
2	=	Bridgmanstempel
3	=	1/4" Hochdruckverschraubung
4	=	Flansch
5	=	Druckring
6	=	Nichtmagnetischer Stahldraht
7	=	Teflonpackung
8	=	Metall- oder Teflondichtung
9	=	Trennkolbenbehälter
10	=	Trennkolben
11	=	Teflonpackung
12	=	Druckring
13	=	Tellerfeder
14	=	Schraube
15	=	Rührerachse
16	=	Fensterverschraubung
17	=	Konischer Stahleinsatz
18	=	Teflonfolie
19	=	Saphirfenster
20	=	Stahlkappe

länge. Zur Dichtung ist zwischen dem Stahleinsatz und dem Saphirfenster eine dünne Teflonfolie [18] eingefügt.

Als Trennsystem befindet sich zwischen dem druckübertragenden und dem zu untersuchenden Medium ein Trennkolben [10]. Der Trennkolbenbehälter [9] ist mit dem Bridgmanstempel verschraubt und durch Teflon [8] abgedichtet. Im Trennsystem wird als Packungsmaterial ebenfalls Teflon [11] verwendet. Der Druckring [12] wird durch eine Tellerfeder [13] und eine Schraube [14] vorgespannt, so daß auch bei niedrigen Drücken und Temperaturen die Dichtigkeit des Trennsystems erhalten bleibt.

Das Trennsystem hat zwei wichtige Aufgaben zu erfüllen. Einerseits muß es einen Materieaustausch zwischen dem druckübertragenden und dem zu untersuchenden Medium verhindern. Die Teflonpackung ist für Flüssigkeiten undurchlässig. Lediglich eines der drei eingesetzten Gase, das Kohlendioxid, diffundiert in geringen Mengen aus der zu untersuchenden Mischung. Im Vergleich zur Einfüllmenge ist dieser Verlust zu vernachlässigen. Im Kapillarinneinvolumen, welches viel kleiner als das Autoklaveninneinvolumen ist, macht sich die Zunahme an Kohlendioxid in der Weise bemerkbar, daß die Kompressibilität des Druckmediums im Laufe einer Meßreihe ansteigt.

Andererseits soll die Hysterese des Trennsystems, das heißt der Druckunterschied zwischen beiden Seiten, möglichst klein sein. Sie beträgt bei der verwendeten Apparatur nur 0,15 bis

0,20 MPa, was für einen Trennkolben gering ist. Daher können auch Systeme mit sehr druckabhängigem Phasenverhalten untersucht werden.

Die gesamte Hochdruckzelle ist auf einem Kreuzsupport montiert, welches es ermöglicht, die Zelle innerhalb des Probenraumes so zu bewegen, daß beide Fensterpaare wahlweise im Strahlengang justiert werden können. Der Referenzstrahl verläuft unterhalb der Befestigung, so daß gegen Luft gemessen wird.

2.3 Temperierung und Temperaturmessung

Die Ummantelung des Autoklaven besteht aus einem elektrisch beheizten Temperiermantel aus Kupfer, auf dem acht große und ein kleines Kupferröhrchen aufgelötet sind. In den großen Röhrchen steckt jeweils eine 250 W starke Heizpatrone, während sich in dem kleinen Röhrchen ein Pt-100-Meßfühler befindet. Außen auf den Temperiermantel ist eine Kühlschlange aus Kupfer aufgelötet.

Zur Verminderung des axialen Temperaturgradienten befinden sich in der Aluminiumplatte, auf der der Autoklav befestigt ist, zwei Heizpatronen mit einer Heizleistung von 200 W. Die Zuleitungen werden durch drei aufgeklebte Heizelemente temperiert.

Um den Autoklav gegenüber der Umgebungstemperatur zu isolieren, ist er seitlich und von oben mit Matten aus Keramikvlies umgeben. In der Isolierung sowie im Temperiermantel befinden sich Aussparungen für die Fenster und die Zuleitungen.

Der Heizstrom wird über das Steuerteil R25 und das Leistungsteil R3 der Firma Lauda, sowie über den im Temperiermantel befindlichen Pt-100-Widerstand reguliert. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Chromel-Alumel-Stahlthermoelement (TE, Abb. 2.1), welches durch die Autoklavenwand in den Innenraum der Hochdruckmeßzelle führt. Die Vergleichsstelle des Thermoelementes befindet sich in einem mit Eis und Wasser gefüllten Dewar. Die Thermospannung wird durch ein Mikrovolt-Digitalmultimeter DMM 177 der Firma Keithley angezeigt.

Der Temperaturgradient innerhalb des Autoklaven ist kleiner als $\pm 0,2$ K bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0,05$ K.

2.4 Druckerzeugung und -messung

Der Druck wird durch eine Spindelpresse (SP, Abb. 2.1) erzeugt, wobei als druckübertragendes Medium Silikonöl Wacker AS 50 benutzt wird. Zur Druckmessung stehen drei verschiedene Manometer (M1, M2, M3, Abb. 2.1) zur Verfügung. Das Manometer M1 dient lediglich zur Druckkontrolle, wenn über die Vorratsbürette Silikonöl in die Hochdruckkapillare nachgefüllt wird. Die eigentliche Druckmessung erfolgt mit den Präzisions-Heise-

Manometern M2 (1 - 1000bar) und M3 (1 - 3000bar) (10bar=1MPa). Die Genauigkeit dieser beiden Manometer wurde mit einer Druckwaage geprüft. Im Druckbereich unter 100 MPa waren die Abweichungen geringer als 0,05 MPa.

Die verwendeten Ventile, Übergangsstücke und Kapillaren stammen von den Firmen NOVA und HIP. Der Anschluß an die bewegliche Autoklaveneinheit erfolgt über eine Schlaufe aus einer 1/4" Hochdruckkapillare.

2.5 Rührsystem

Zur Einstellung des stofflichen Gleichgewichtes ist es erforderlich, die Mischung zu rühren. Hierzu wird ein magnetisches Rührsystem benutzt. Im Inneren des Autoklaven befindet sich eine Gewindestange mit Rührflügeln [15, Abb. 2.2], an der sich auch ein versilbertes Magnetstäbchen aus Samarium-Cobalt (SmCo_5) befindet.

Das Versilbern des Magnetstäbchens wurde nötig, da sich bei den Messungen mit Schwefelhexafluorid die Lösung nach einigen Tagen braun verfärbte. Da SF_6 aus den Elementen hergestellt wird, könnte es sein, daß entweder Restspuren von Fluor oder das als Verunreinigung angegebene CF_4 (500 ppm) mit Samarium oder Cobalt reagieren. Cobalt-(III)-fluorid ist ein braunes Pulver und entsteht, genau wie das gelbliche Samarium-(III)-fluorid, aus den Elementen /57/.

Das Magnetfeld wird durch zwei seitlich zur Hochdruckzelle angebrachte Spulen erzeugt, die einen Winkel von 120° zueinander bilden. Die Spulen bestehen aus jeweils 3500 Windungen eines 1 mm dicken Kupferdrahtes, der um einen Eisenquerschnitt von ca. 7 cm^2 gewickelt ist. An die Spulen wird, gesteuert durch ein Rechtecksignal, abwechselnd ein Gleichstrom angelegt. Durch die Wahl der Betriebsspannung und der Umschaltfrequenz kann die Rührintensität variiert werden.

3. Meßprinzip

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Banden des Nahinfrarotbereiches zur Auswertung herangezogen. Eine ähnliche Apparatur zur Untersuchung von Hochdruckphasengleichgewichten, die nach dem gleichen Meßprinzip arbeitet, wird von Rößling, Ebeling und Franck beschrieben /58/,/59/,/60/. Der Hauptunterschied zu der vorliegenden Arbeit besteht darin, daß die Spektren des UV-Bereiches ausgewertet werden.

3.1 Absorptionsbanden im Nahinfrarotbereich

Mit Hilfe der Nahinfrarotspektroskopie ist es möglich, die Obertöne der C-H-, N-H- und O-H-Streckschwingungen sowie verschiedener Kombinationsschwingungen zu untersuchen. Da die Absorbanz der Banden dieser Schwingungen viel geringer ist als die Absorbanz der im Infrarotbereich liegenden Grundschwingungen, erschließen sich durch den Einsatz der NIR-Spektroskopie Konzentrationsbereiche, die durch die Infrarotspektroskopie nicht erreicht werden können. Übersichtsartikel von Whetsel /61/ und Weyer /62/ bringen eine theoretische Einführung, beschreiben verschiedene Geräte und geben einen ausführlichen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der NIR-Spektroskopie. Einen Vergleich zwischen Messungen der Infrarot- und der Ramanbanden liefern Bernard-Houplain und Sandorfy /63/ sowie Melveger, Brasch und Lippincott /64/, wobei letztere insbesondere auf Untersuchungen unter Druck eingehen. Buback

gibt eine Übersicht über spektroskopische Methoden zur Untersuchung fluider Stoffe /65/.

Im Vergleich zu den Banden im Grundswingungsbereich sind die Banden der Obertöne schärfer, und es ergeben sich weniger Bandenüberlagerungen. Dies vereinfacht die quantitative Auswertung.

Im Rahmen dieser Arbeit werden drei verschiedene Banden im Bereich zwischen 1300 und 2400 nm ausgewertet. Aus der Auswertung der Kombinationsschwingungen (2220 - 2370 nm) und der des ersten Obertones der C-H-Streckschwingung (1655 - 1790 nm) läßt sich die Gesamtkonzentration der untersuchten Alkohole und Alkane errechnen. Die Monomerenkonzentration der Alkohole ergibt sich aus der Analyse des ersten Obertones der O-H-Streckschwingung (1325 - 1460 nm).

Da sehr häufig an Stelle der Wellenlänge die Wellenzahl angegeben wird, sind in der Abb. 3.1 die untersuchten Spektralbereiche in Abhängigkeit beider Größen dargestellt. Gleichzeitig soll diese Abbildung als Umrechnungstabelle dienen, da im weiteren lediglich die Wellenlänge angegeben wird.

Im NIR-Bereich gibt es weitere Absorptionsbanden der untersuchten Substanzen, die für die Konzentrationsbestimmung nicht von Interesse sind aber die Auswertung der in Frage kommenden Banden erschweren, da sie teilweise mit diesen überlappen.

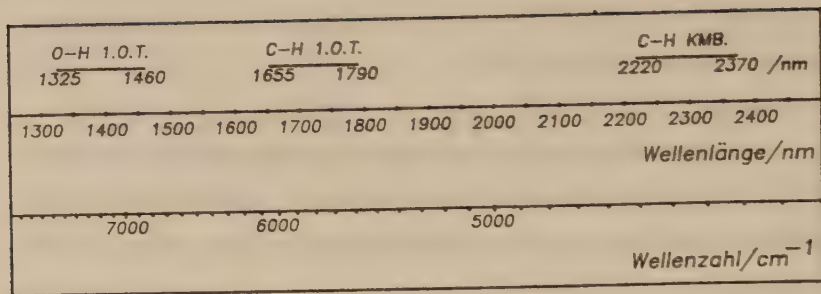


Abb. 3.1 Spektrenüberblick

Zwischen 1380 und 1450 nm tritt eine Kombinationsschwingung der CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen auf /66/. Aus eigenen Testmessungen mit Decan ergibt sich, daß die Absorbanz dieser Banden etwa 10 % der im 1. Oberton gemessenen Absorbanz entspricht.

Das Kohlendioxid zeichnet sich im gesamten untersuchten Meßbereich durch ein sehr bandenreiches Spektrum aus. Die quantitative Auswertung der einzelnen Banden wird von Masayuki und Takashi /67/ sowie Buback, Schweer und Tups /68/, /69/ diskutiert. Das Kohlendioxidspektrum läßt sich in vier Bereiche unterteilen:

1. 1410 - 1470 nm /69/
2. 1510 - 1670 nm /69/
3. 1920 - 2090 nm /68/
4. 2630 - 2940 nm /68/

Aus verschiedenen Gründen, die im folgenden erläutert werden, ist die quantitative Auswertung der Kohlendioxidspektren im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich oder ergibt lediglich

Informationen, die mit anderen Methoden einfacher und genauer erhalten werden können. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die optische Weglänge so gewählt ist, daß die Banden, aus denen sich die Alkohol- und Alkankonzentrationen ergeben, möglichst gut und genau auswertbar sind.

Im ersten Bereich liegt die maximale Absorbanz je nach CO_2 -Konzentration bei etwa 0,2 - 0,4. Diese Intensität wäre mit relativ guter Genauigkeit auswertbar. Da sich jedoch Überlappungen mit dem breitgezogenen Assoziationspeak der O-H-Schwingung der Alkohole ergeben, wird die Auswertung erschwert. Buback gibt für diesen Bereich eine Genauigkeit seiner Auswertung von + 7 % an, wenn reines CO_2 vermessen wird. Da die Struktur und Intensität der Assoziationsbande lösungsmittelabhängig ist, kann die reine O-H-Bande nicht ausgewertet werden. Eine Spektrentrennung würde den Fehler in diesem Bereich auf über 10 % erhöhen.

Der zweite Bereich weist nur eine sehr geringe maximale Absorbanz von bis zu 0,2 auf. Bei einer quantitativen Auswertung würde sich auch hier eine Genauigkeit von bestenfalls + 10 % erzielen lassen.

Die beiden anderen Bereiche sind ebenfalls nicht auswertbar, da die maximalen Absorbanzen deutlich über 1,0 liegen. Dieser Bereich ist mit dem eingesetzten Spektrometer nur mit unzureichender Genauigkeit meßbar.

Eine spektroskopische Untersuchung der CO_2 -Konzentration erscheint daher im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll. Die Genauigkeit der hierbei zu erzielenden Ergebnisse wäre nicht größer als die aus der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen Bestimmung der Konzentration über pVT-Daten mit Hilfe einer Zustandsgleichung.

Die beiden anderen eingesetzten Gase weisen im untersuchten Bereich zwischen 1300 und 2400 nm keinerlei Absorbanz auf.

3.2 Photospektrometrische Bestimmung der Konzentration

Für die Auswertung wurde das Lambert-Beer'sche Gesetz in der folgenden Form angewendet /56/,/70/,/71/:

$$\frac{B^\lambda}{M} = \frac{1}{c \cdot D} \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \log \frac{I_0}{I} d\lambda \quad (3.1)$$

Es gilt:

- B^λ : über die Wellenlänge integrierter molarer Absorptionskoeffizient in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
- M : Molmasse in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D : optische Weglänge in cm
- c : Konzentration der absorbierenden Komponente in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- λ_1, λ_2 : Wellenlänge am Anfang und Ende des betrachteten Absorptionsspektrums in cm
- $\log \frac{I_0}{I}$: Absorbanz bei der jeweiligen Wellenlänge

Die integrierte Absorbanz ist definiert als:

$$A = \int_{\lambda_2}^{\lambda_1} \log \frac{I_0}{I} d\lambda \quad (3.2)$$

Aus den Gleichungen (3.1) und (3.2) folgt:

$$\frac{B\lambda}{M} = \frac{A}{c \cdot D} \quad \text{bzw.} \quad c = \frac{A}{\frac{B\lambda}{M} D} \quad (3.3a,b)$$

Zur Bestimmung des integrierten molaren Absorptionskoeffizienten müssen die optische Weglänge, das Autoklaveninnenvolumen und die integrierte Absorbanz bekannt sein.

3.2.1 Bestimmung der optischen Weglänge

Die optische Weglänge wird mit einer Decan/ CCl_4 -Lösung ermittelt, deren Konzentration so gewählt ist, daß die maximale Absorbanz im ersten Obertonbereich zwischen 0,2 und 1,0 liegt und somit die größte Meßgenauigkeit erzielt werden kann. Zur Eichung werden die Spektren dieser Lösung sowohl im Autoklaven als auch in Küvetten bekannter Schichtdicke (0,501; 1,000 und 2,000 cm) mehrfach aufgenommen. Da die optische Achse der Saphire parallel zur Zylinderachse verläuft und somit keine Brechung des Lichtstrahls eintritt, können die Schichtdicken zwischen den Autoklavenfenstern durch Interpolation aus den Ergebnissen der Küvettenmessungen erhalten werden.

3.2.2 Bestimmung des Autoklaveninnenvolumens

Die Messung des Autoklaveninnenvolumens erfolgt induktiv. Auf den Trennkolben ist ein nichtmagnetischer Stahldraht [6, Abb. 2.2] aufgeschraubt, welcher durch den Bridgmanstempel und die daran angeschraubte Hochdruckkapillare hindurchführt. Am oberen Ende des Stahldrahtes befindet sich ein Weicheisenkern (Fe). Auf der Höhe dieses Kerns ist die Kapillare von einem Zweispuhlensystem (INP), welches temperiert werden kann, umgeben. Gemeinsam mit einem 5 kHz-Trägerfrequenzmeßverstärker (TFM) bilden die Spulen eine Wheatstone'sche Brücke. Die Spulen können mit einer Mikrometerschraube so verschoben werden, daß die Brücke abgeglichen ist und sich der Weicheisenkern somit exakt zwischen ihnen befindet.

Die Aufstellung einer Korrelationsfunktion, die jeder Mikrometerschraubenposition ein Autoklaveninnenvolumen zuordnet, erfolgt über eine Eichmessung mit CO_2 . Die pVT-Daten von CO_2 sind im überkritischen Bereich sehr genau mit Hilfe der IUPAC-Gleichung zu berechnen /72/. Als Korrelationsfunktion wird ein Polynom zweiter Ordnung verwendet /55/:

$$V/\text{cm}^3 = v_0 + v_1(R/\text{mm}) + v_2(R/\text{mm})^2 \quad (3.4)$$

mit

V: Autoklaveninnenvolumen

v_i : anpaßbare Parameter

R: Position der Mikrometerschraube

Eine Druck- oder Temperaturabhängigkeit der Eichfunktion ist innerhalb des Meßbereichs nicht festzustellen. Volumeneichungen wurden in regelmäßigen Abständen, insbesondere nach jedem Auseinanderbauen des Autoklaven, bei verschiedenen Drücken und Temperaturen wiederholt. Die Reproduzierbarkeit der Eichfunktion war jeweils besser als + 0,5 %.

3.2.3 Bestimmung der integrierten Absorbanz

Das Signal des Proben- und des Referenzstrahles wird während der Aufnahme eines Spektrums diskontinuierlich einmal pro Sekunde hinter dem Detektor abgegriffen und durch ein mit einem IEEE-Bus bestücktes Digitalmultimeter 179 der Firma Keithley digitalisiert. Anschließend werden die Werte über ein HP-IB-Interface an einen HP 85 Rechner der Firma Hewlett-Packard weitergeleitet.

Die Scangeschwindigkeit beträgt $0,5 \text{ nm.s}^{-1}$. Hieraus ergibt sich ein Abstand von $0,5 \text{ nm}$ zwischen zwei Meßpunkten. Die Gesamtzahl der aufgenommenen Meßpunkte beträgt jeweils 271 bei den ersten Obertönen der C-H- und O-H-Streckschwingungen sowie 301 bei den Kombinationsschwingungen.

Nach jeder Meßreihe wird eine Grundlinie aufgenommen und von den jeweiligen Absorptionsspektren abgezogen. Anschließend erfolgt eine Glättung der so korrigierten Spektren mit einem Least-Squares-Filter, um das Rauschen des Meßsignals zu unter-

drücken /73/. Die weitere Auswertung ist von der jeweiligen Bande abhängig und wird in den folgenden Kapiteln im einzelnen erläutert.

3.2.3.1 Kombinationsbereich und Erster Oberton der C-H-Streckschwingung

Zur Auswertung der Spektren des Kombinationsbereiches und des 1. Obertones der C-H-Streckschwingung wird vom Peakanfang bis zu einem gut definierten Maximum über die Peakfläche integriert /55/,/56/,/74/. Zur exakten Bestimmung des Maximums erfolgt zunächst eine Anpassung der Datenpunkte im Maximumsbereich an eine Parabel /75/,/76/. Dies ist nötig, da durch die diskontinuierliche Aufnahmetechnik der maximal gemessene Absorbanzwert im allgemeinen nicht dem realen maximalen Meßwert entspricht.

Die Abb. 3.2 und 3.3 zeigen beispielhaft den Integrationsbereich der Spektren. Von den beiden Peakmaxima wird jeweils das bei höherer Wellenlänge gewählt, da sich dieses sehr gut an eine Parabel anpassen läßt. Die Maxima bei niedrigerer Wellenlänge weisen an der linken Flanke eine Schulter auf, die die Maximumsfindung erschwert. Dies ist auch in früheren Arbeiten an Spektren verschiedener Alkane festgestellt worden /55/,/56/,/77/.

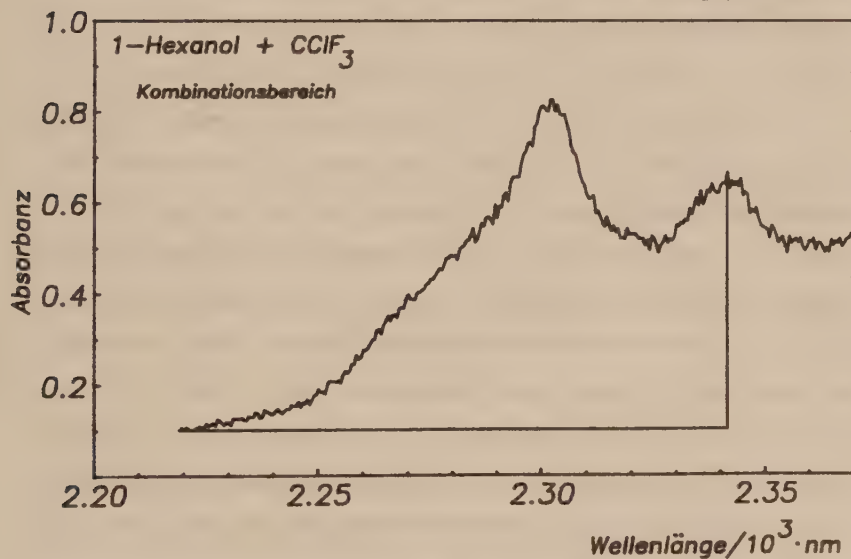
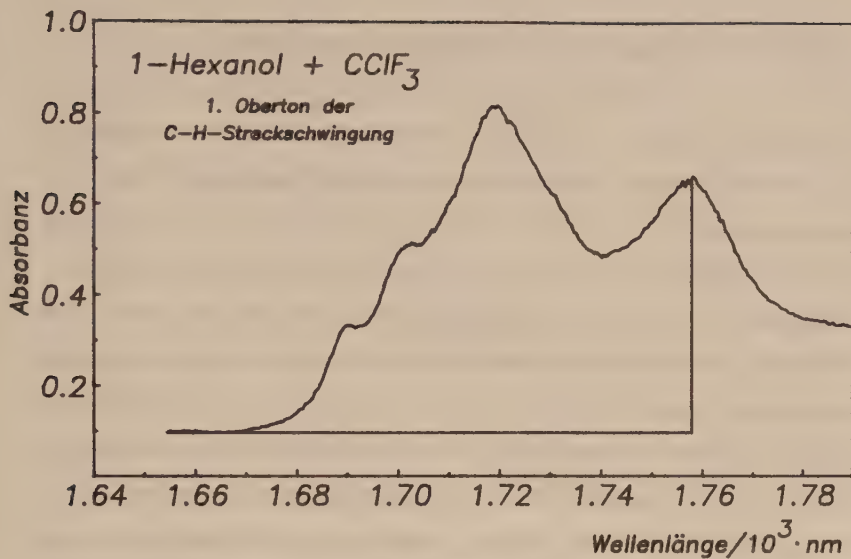


Abb. 3.2 Beispielspektrum für den 1. Obertonbereich der C-H-Streckschwingung

Abb. 3.3 Beispielspektrum für den Kombinationsbereich

3.2.3.2 Erster Oberton der O-H-Streckschwingung

Aus der Monomerenbande des ersten Obertones der O-H-Streckschwingung, deren Maximum bei etwa 1400 nm liegt, wird die Monomerenkonzentration der Alkohole bestimmt. Die Auswertung dieses Spektrums ist schwierig, weil in diesem Bereich Überlagerungen mit Gerüstschwingungen der Alkankette auftreten /66/. Da sich der Flächenanteil der Spektren dieser Schwingungen proportional zur Gesamtkonzentration verhält, während die Fläche des Monomerenpeaks ein Maß für die Monomerenkonzentration darstellt, müssen vor einer Auswertung beide Spektranteile getrennt werden. Diese Trennung ist auf verschiedenen Wegen versucht worden.

Da die Bande der O-D-Streckschwingung gegenüber der der O-H-Streckschwingung zu höherer Wellenlänge verschoben ist, zeigt das Spektrum von d_1 -1-Decanol im Bereich von 1400 nm lediglich die Banden der Gerüstschwingungen. Daher ist zunächst versucht worden, das Proton der O-H-Gruppe des 1-Decanols zu deuterieren. Nachdem die Deuterierung über Grignardansätze nur zu einem Deuterierungsgrad von 50 - 60 % führte, wurden Versuche durch Ausschütteln mit schwerem Wasser durchgeführt /78/. Hierbei ist ein Deuterierungsgrad von etwa 96 % erzielt worden. Die so erhaltenen Spektren zeigen noch einen deutlichen O-H-Peak und sind somit als Korrekturbande nicht einsetzbar.

Erfolgreicher ist die Korrektur der gemessenen Spektren, wenn die entsprechenden Alkanspektren von denen der Alkohole abgezogen werden, wie es auch von Kleeberg, Luck und Zheng /27/ für eine Auswertung über die Peakhöhe vorgeschlagen wird.

Die Spektren von Decan und Hexan sind in allen verwendeten Gasen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen aufgenommen worden. Eine Abhängigkeit der Spektren von einem der drei Parameter - Lösungsmittelgas, Druck oder Temperatur - ist nicht festzustellen. Daß insbesondere, im Gegensatz zu den anderen Spektren, keine Druckabhängigkeit festzustellen ist, läßt sich wahrscheinlich dadurch erklären, daß die Peaks sehr flach und breit sind und keine Feinstruktur aufweisen. Eine Peakverbreiterung unter Druck sollte somit schon aus Gründen der Peakstruktur kaum bemerkbar sein.

Zur Korrektur werden von den Alkoholspektren Alkanspektren gleicher Konzentration punktweise subtrahiert, wobei die Konzentrationsberechnung in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ erfolgt. Die so erhaltenen Spektren zeigen nur noch die durch die O-H-Gruppe hervorgerufene Absorbanz.

Bei den resultierenden Peaks ist eine Aufspaltung erkennbar. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die O-H-Gruppe zur Alkankette zwei energetisch unterschiedliche Stellungen einnehmen kann /79/. Die Abb. 3.4 zeigt die beiden möglichen Konformeranordnungen. Der Einfluß des konformativen Verhaltens auf die Struktur der monomeren O-H-Bande ist von Ditter



Abb. 3.4 Durch die Stellung der O-H-Gruppe hervorgerufenes Konformerengleichgewicht /79/

und Luck /80/, Kolbe /81/ und Klaboe /82/ diskutiert worden.

Da auf der Peakseite höherer Wellenlänge die Grundlinie nicht erreicht wird, weil hier bereits der Anstieg zum breiten Peak der assoziierten Hydroxylgruppen beginnt, ist eine Integration über beide Konformerenpeaks von Anfang bis Ende nicht möglich, ohne daß über Flächenanteile des Assoziationspeaks mitintegriert würde. Daher muß zur quantitativen Auswertung eine weitere Spektrentrennung erfolgen.

Zunächst ist untersucht worden, welche Peakform die Spektren aufweisen. Hierzu ist ein Rechnerprogramm von Pitha und Jones zur Trennung von Infrarotspektren eingesetzt worden /83/, /84/, /85/. Dieses Programm kann sich überlagernde Peaks trennen und liefert eine Aussage über den Lorentz- bzw. den Gaußanteil. Das Anpassen der getrennten Banden erfolgte mit Hilfe der folgenden Funktion:

$$A_{\text{ber}}(\lambda) = \alpha + \sum_{I=1}^N (A_L(\lambda) \cdot A_G(\lambda)) \quad (3.5)$$

mit

$A_{\text{ber}}(\lambda)$: berechnete Absorbanz bei der Wellenlänge λ

α : Grundlinienabsorbanz (anpaßbarer Parameter)

$A_L(\lambda)$: Lorentzanteil bei der Wellenlänge λ

$A_G(\lambda)$: Gaußanteil bei der Wellenlänge λ

N : Zahl der Banden

Der Lorentz- und der Gaußanteil sind folgendermaßen definiert:

$$A_L(\lambda) = \frac{x_1(I)}{(1 + x_3^2(I) (\lambda - x_2(I))^2)} \quad (3.6)$$

$$A_G(\lambda) = \text{EXP} (-x_4^2(I) (\lambda - x_2(I))^2) \quad (3.7)$$

mit

λ : Wellenlänge

x_i : anpaßbare Parameter

Als Abbruchkriterium für die Berechnung wird ϕ_{min} bestimmt:

$$\phi = \sum f_i^2 \quad (3.8)$$

$$\text{mit } f_i = A_{\text{gem}}(\lambda) - A_{\text{ber}}(\lambda) \quad (3.9)$$

$A_{\text{gem}}(\lambda)$: gemessene Absorbanz

Zum Testen des Programms sind zunächst Spektren getrennt worden, bei denen lediglich die beiden Monomerenpeaks auftreten und somit auf beiden Seiten des Spektrums die Grundlinie erreicht wird.

Die Tests ergaben, daß sich die vorliegenden Spektren aus reinen Lorentzpeaks zusammensetzen. Der Gaußparameter x_4 ist stets kleiner als 10^{-3} , so daß dieser Anteil vernachlässigt werden kann.

Wenn neben den Monomerenpeaks auch der Assoziationspeak auftritt, wird zu höherer Wellenlänge hin die Grundlinie nicht mehr erreicht. Da sie über den anpaßbaren Parameter α in die Berechnung eingeht, kann die Trennung für Spektren, die einen Assoziationspeak aufweisen, nicht mit dem Programm von Pitha und Jones erfolgen, denn hierbei würde es zu einer Verschiebung der Grundlinie kommen.

Für die Trennung dieser Spektren wird daher ein anderer Weg beschritten. Die Spektren werden vom Peakanfang bei niedriger Wellenlänge bis kurz hinter dem Peakmaximum betrachtet. Dies entspricht einem Bereich von etwa 170 Meßpunkten, an die eine aus zwei sich überlagernden Lorentzpeaks bestehende Funktion angepaßt wird. Dabei wird der anpaßbare Lorentzparameter bei der Banden gleichgesetzt. Dies erscheint sinnvoll, da die beiden Peaks durch die gleiche Schwingung entstehen und die Aufspaltung nur durch Konformationsunterschiede hervorgerufen wird. Ausgehend von Gleichung (3.6) werden die Daten an die folgende Funktion angepaßt:

$$A_{\text{ber}}(\lambda) = \frac{x_1(1)}{1 + x_3^2 (\lambda - x_2(1))^2} + \frac{x_1(2)}{1 + x_3^2 (\lambda - x_2(2))^2} \quad (3.10)$$

Peak 1
Peak 2

Die anpaßbaren Parameter x_1, x_2, x_3 bedeuten:

x_1 : Maximale Absorbanz

x_2 : Wellenlänge bei maximaler Absorbanz

x_3 : Lorentzparameter

Bei der Trennung der Spektren ergeben sich für koexistierende Phasen (flüssig-gas) vergleichbare Lorentzparameter. Darüberhinaus ist der Wellenlängenabstand der Peakmaxima ($x_2(1) - x_2(2)$) im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant.

Zur Berechnung der Peakfläche muß die Gleichung (3.6) integriert werden. Durch Ausmultiplizieren folgt aus (3.6):

$$A(\lambda) = \frac{x_1}{1 + (x_3^2 x_2^2) - (2 x_3^2 x_2 \lambda) + (x_3^2 \lambda^2)} \quad (3.11)$$

Mit

$$M = x_1$$

$$a = 1 + (x_3^2 x_2^2)$$

$$b = - 2 x_3^2 x_2$$

$$c = x_3^2$$

$$\lambda = y$$

folgt:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\lambda) d\lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M}{a + b y + c y^2} dy \quad (3.12)$$

mit $X = a + b y + c y^2$ folgt

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} A(\lambda) d\lambda = M \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dy}{X} \quad (3.13)$$

$$A = \left[M \frac{2}{q^{1/2}} \arctan \frac{2 c y + b}{q^{1/2}} \right]_{-\infty}^{+\infty} \quad /86/ \quad (3.14)$$

Hierbei muß gelten :

$$q = 4 a c - b^2 > 0 \quad (3.15)$$

Durch Einsetzen von x_1 , x_2 , x_3 und λ ergibt sich:

$$A = \left[x_1 \frac{2}{(4 (1 + x_3^2 x_2^2) x_3^2 - 4 x_3^4 x_2^2)^{1/2}} \cdot \arctan \frac{2 x_3^2 \lambda - 2 x_3^2 x_2}{(4 (1 + x_3^2 x_2^2) x_3^2 - 4 x_3^4 x_2^2)^{1/2}} \right] \Bigg|_{-\infty}^{+\infty} \quad (3.16)$$

$$A = \left[\frac{x_1}{x_3} \arctan (x_3 (\lambda - x_2)) \right] \Bigg|_{-\infty}^{+\infty} \quad (3.17)$$

$$A = \frac{x_1}{x_3} \pi \quad (3.18)$$

Der gesamte Korrektur- und Auswertungsvorgang der O-H-Bande wird in den Abb. 3.5 - 3.8 an verschiedenen Beispielen erläutert. Die Abb. 3.5a - 3.8a zeigen die Korrektur des Gerüstschwingungsanteils, während die Abb. 3.5b - 3.8b die Zerlegung in die Teilspektren verdeutlichen.

Das in der Abb. 3.5 gezeigte Beispiel ist ein 1-Decanol-Spektrum, welches in der Gasphase unter Bedingungen aufgenommen wurde, bei denen keine Assoziation auftritt. Die Fläche des in der Abb. 3.5a abgezogenen Decan-Spektrums ist relativ klein. Das korrigierte Spektrum erreicht auf beiden Peakseiten die Grundlinie. Eine Aufspaltung in zwei Teilpeaks ist deutlich zu erkennen.

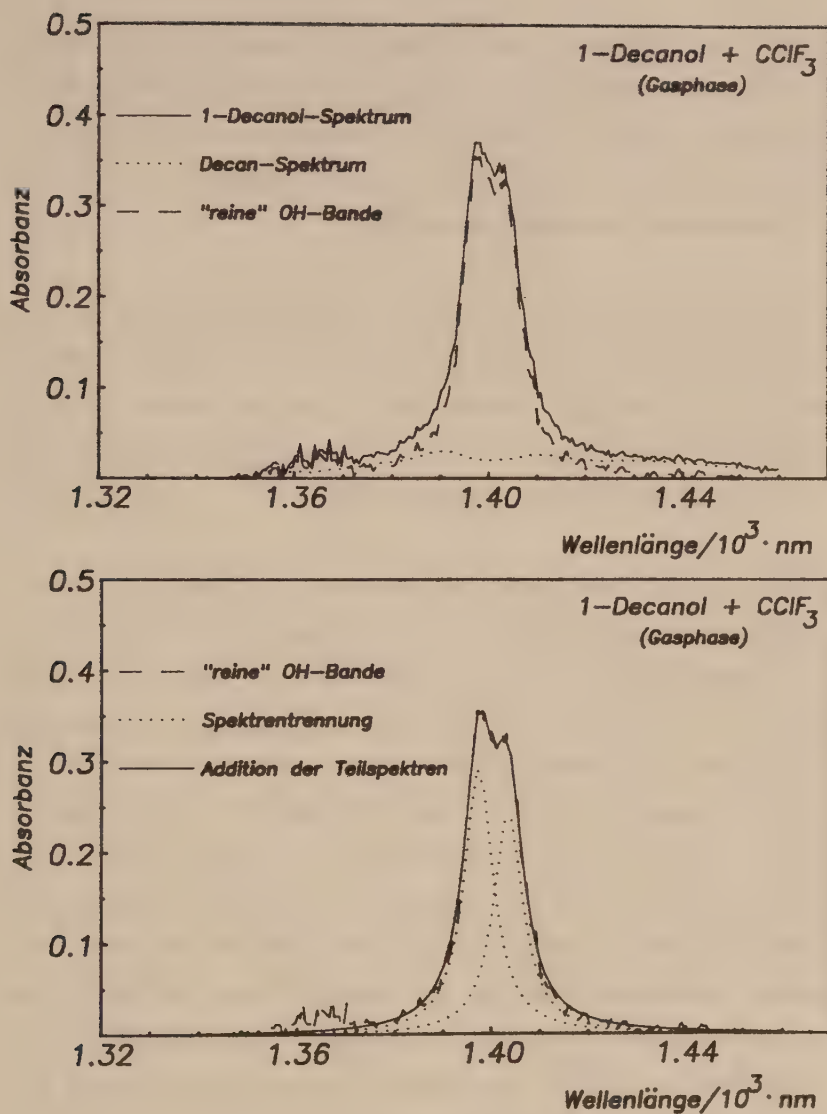


Abb. 3.5 Auswertung der monomeren O-H-Bande am Beispiel 1-Decanol + CClF_3 in der Gasphase:
 (a) Abziehen der Gerüstschwingung;
 (b) Trennung der Konformerenbanden

Die gepunkteten Kurven in Abb. 3.5b geben die, mit Hilfe des Programms von Pitha und Jones erhaltenen, getrennten Spektren wieder. Aus der Addition der Teilspektren ergibt sich die durchgezogene Kurve, die im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem aufgenommenen Spektrum übereinstimmt.

Die Abb. 3.6 stellt ein anderes Beispiel für ein in der Gasphase aufgenommenes Spektrum dar. Das hier gezeigte 1-Hexanol-Spektrum läßt eine Aufspaltung in zwei Teilbanden nur vermuten. Nach dem Abzug des Hexan-Spektrums (Abb. 3.6a) ist die Aufspaltung deutlich zu erkennen.

Im Gegensatz zum vorherigen Beispiel wird nach der Korrektur die Grundlinie zu höherer Wellenlänge hin nicht erreicht, was darauf zurückzuführen ist, daß hier der Assoziationspeak beginnt. Die gepunkteten Kurven in Abb. 3.6b zeigen in diesem Fall wieder die durch Anpassung der ersten 170 Meßpunkte an die Gleichung (3.10) erhaltenen Teilspektren. Die durchgezogene Kurve gibt wie im obigen Beispiel die Addition der Teilspektren wieder. Auf der linken Flanke des Peaks stimmen das gemessenen und das berechnete Spektrum im Rahmen der Meßgenauigkeit überein, während auf der rechten Seite der Abfall des berechneten Peaks steiler verläuft als der des gemessenen. Die Abweichung entspricht dem Effekt, der durch den Einfluß des Assoziationspeaks zu erwarten ist.

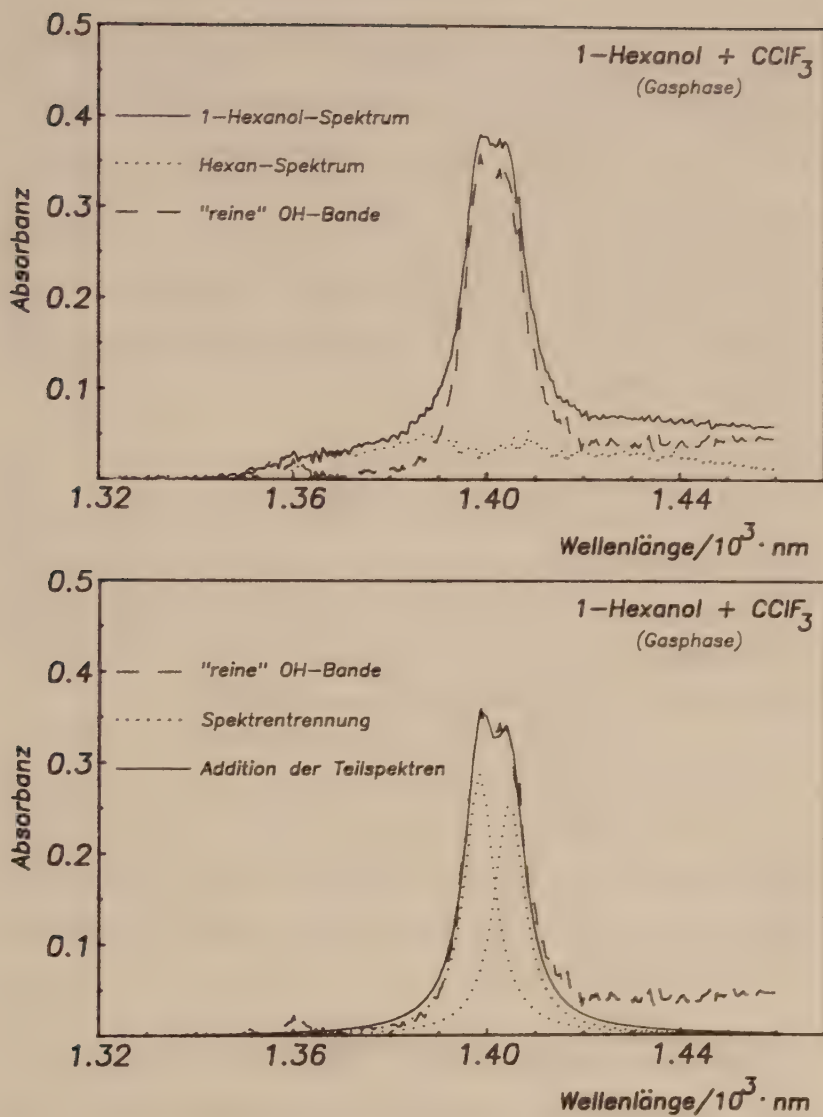


Abb. 3.6 Auswertung der monomeren O-H-Bande am Beispiel 1-Hexanol + CClF_3 in der Gasphase:
 (a) Abziehen der Gerüstschwingung;
 (b) Trennung der Konformerenbanden

In der Abb. 3.7 ist ein 1-Decanol-Spektrum aus dem homogenen Bereich dargestellt. Der Peak mit dem Maximum bei etwa 1440 nm ist auf die C-O-Schwingung im Kohlendioxid zurückzuführen /69/. Auch bei diesem Beispiel ergibt sich nach dem Abzug des Decan-Spektrums ein Peak, der auf der Seite der höheren Wellenlänge die Grundlinie nicht erreicht. Dies ist einerseits auf die C-O-Schwingungsbande zurückzuführen; andererseits ist aber auch hier der Einfluß des Assoziationspeaks deutlich erkennbar.

Interessant ist das Ergebnis der Spektrentrennung in Abb. 3.7b. Im Gegensatz zur Gasphase, in der der Peak bei niedrigerer Wellenlänge im allgemeinen der größere ist, tritt hier ein umgekehrtes Verhalten auf. Das heißt, daß das Konformerengleichgewicht, welches proportional zum Verhältnis der Peakflächen ist, auf der anderen Seite liegt.

Die Übereinstimmung der Addition der berechneten Teilspektren mit den gemessenen Spektren ist erneut auf der linken Flanke und im Maximumsbereich sehr gut. Auf der rechten Flanke macht sich der Einfluß der anderen Banden schon vor Erreichen des Wendepunktes bemerkbar.

Als letztes Beispiel soll ein in der Abb. 3.8 wiedergegebenes 1-Decanol-Spektrum aus der flüssigen Phase dienen. In der Abb. 3.8a wird die Korrektur für die O-H-Bande noch einmal besonders deutlich, da in diesem Fall der Anteil der Gerüstschwingung am Gesamtpeak im Vergleich zu den vorherigen Beispielen sehr groß ist.

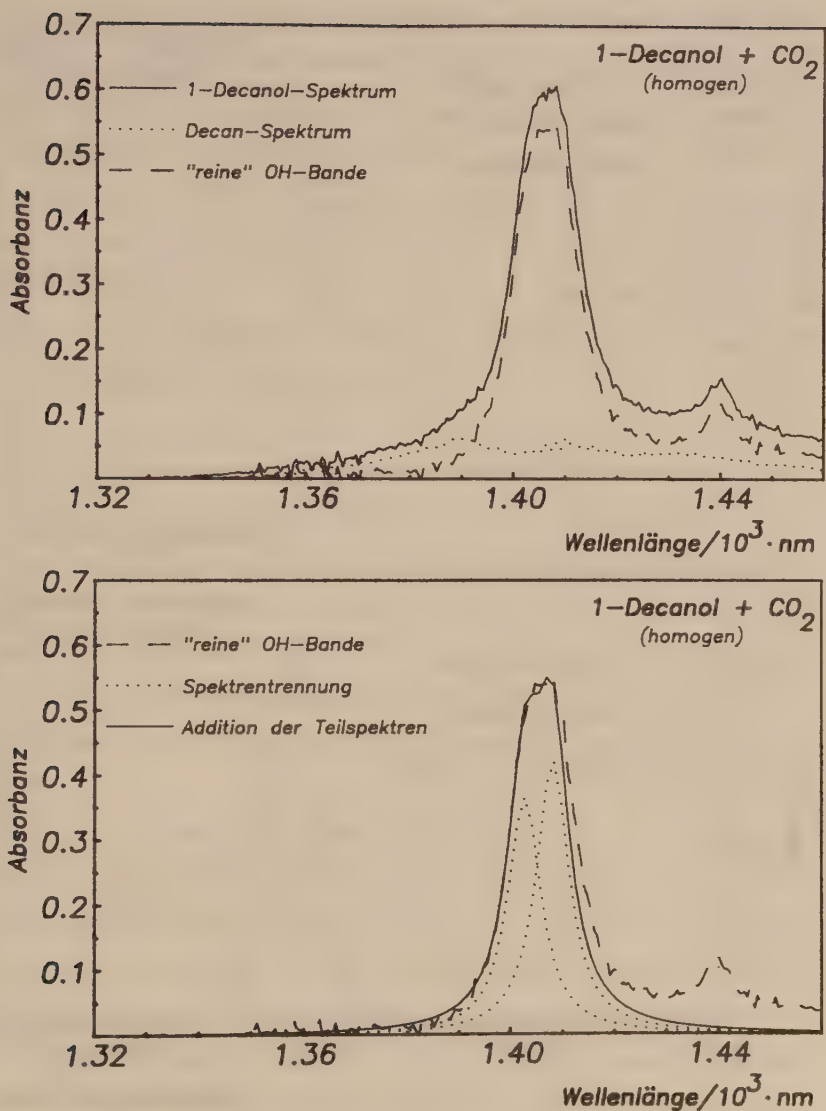


Abb. 3.7 Auswertung der monomeren O-H-Bande am Beispiel 1-Decanol + CO_2 im Bereich homogener Mischung:
(a) Abziehen der Gerüstschiwingung;
(b) Trennung der Konformenbanden

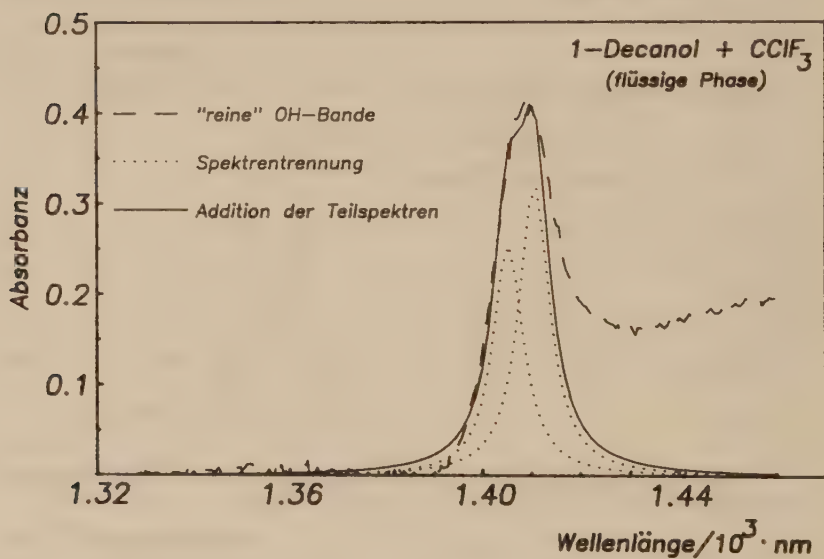
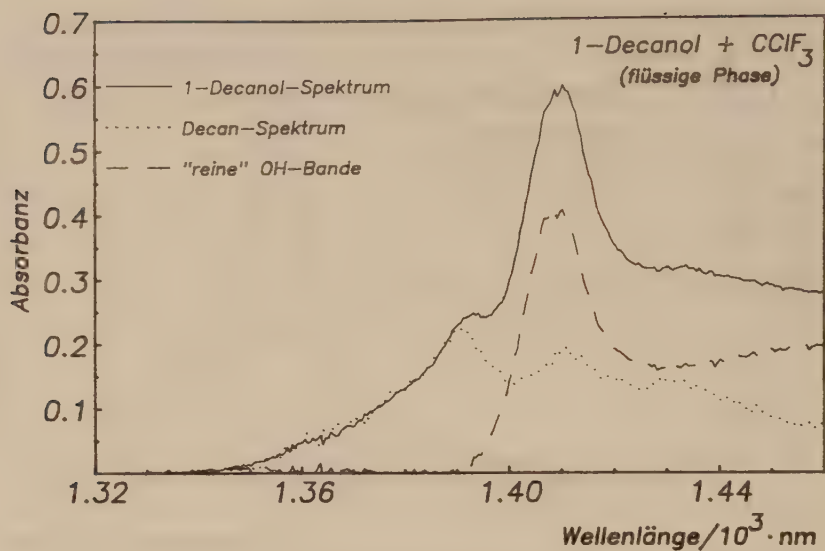


Abb. 3.8 Auswertung der monomeren O-H-Bande am Beispiel 1-Decanol + CClF_3 in der flüssigen Phase:
 (a) Abziehen der Gerüstschwingung;
 (b) Trennung der Konformerbanden

Das gemessene 1-Decanol-Spektrum weist eine ausgeprägte Schulter bei etwa 1390 nm und ein breites Maximum bei 1410 nm auf. Weiterhin biegt die abfallende Flanke des Peaks im Bereich höherer Wellenlänge schon bei einer Absorbanz von 0,35 ab und geht in einen nahezu linearen nur noch leicht abfallenden Verlauf über. Dieser wird durch einen kleinen, flachen Peak bei 1430 nm unterbrochen. Da das Spektrum in CClF_3 und nicht in CO_2 aufgenommen worden ist, kann dieser Peak nicht auf das Lösungsmittel zurückgeführt werden.

Bei der Betrachtung des Decan-Spektrums fallen drei unterschiedlich stark ausgeprägte Maxima auf. Das größte Maximum liegt bei 1390 nm, der Wellenlänge der Schulter des 1-Decanol-Spektrums. Das zweite Maximum mittlerer Intensität fällt fast mit der maximalen Absorbanz des 1-Decanol-Spektrums bei 1410 nm zusammen, während das dritte, am wenigsten ausgeprägte Maximum, bei etwa 1430 nm im Bereich des flachen Peaks liegt.

Nach der Subtraktion der beiden Spektren ergibt sich ein völlig neues Bild. Die Schulter bei 1390 nm ist verschwunden; ebenso der kleine Peak bei 1430 nm und aus dem linear abfallenden Kurvenverlauf zu höherer Wellenlänge hin, ist ein deutlicher linearer Anstieg geworden. Diese Änderung des Kurvenverlaufs erscheint logisch, da die hier auftretende Absorbanz durch den Assoziationspeak hervorgerufen wird und somit ein Anstieg der Kurve zu erwarten ist.

Die in der Abb. 3.8b gezeigte Spektrentrennung ergibt, wie im vorherigen Beispiel, einen größeren Peak bei höherer Wellenlänge. Der Vergleich zwischen dem gemessenen Spektrum und der Addition der Teilspektren führt auch in diesem Fall zu einer guten Reproduzierbarkeit der linken Flanke und des Maximumsbereiches. Auf der rechten Seite ist keine Übereinstimmung mehr festzustellen, da sich dort sehr früh der Einfluß der starken Assoziation bemerkbar macht.

Ein letztes Problem der Auswertung der O-H-Bande ergibt sich aus der Frage, wie weit der Assoziationspeak mit dem Monomerenpeak überlappt, da hierdurch die Auswertung verfälscht werden könnte.

Aus dem nach der Korrektur in Abb. 3.8a erhaltenen Spektrum ist zu erkennen, daß die linke Flanke keine Schulter aufweist, sondern monoton bis zur Grundlinie abfällt. Das bedeutet, daß an dieser Peakseite keine Verfälschung durch den Assoziationspeak feststellbar ist. Andererseits ist auf der rechten Flanke ein sehr großer Einfluß zu erkennen, da die Absorbanz nur auf 0,15 absinkt und danach bereits wieder ansteigt. Daraus läßt sich schließen, daß der Assoziationspeak nur teilweise mit dem Monomerenpeak überlappt und der Maximumsbereich, wenn überhaupt, nur bei sehr starker Assoziation beeinflusst wird.

Insbesondere bei Messungen in der Gasphase und im homogenen Bereich sollte daher keine Überlappung des Assoziations-

peaks bis in den Bereich des Maximums auftreten, da bei diesen Spektren im allgemeinen ein Absinken der rechten Peakflanke bis auf eine Absorbanz von deutlich weniger als 0,1 zu beobachten ist.

Der Vergleich der Lorentzparameter für Spektren koexistierender Phasen - flüssig-gas - ergibt, wie schon oben erwähnt, ähnliche Werte. Dies deutet darauf hin, daß die Spektrentrennung auch in der flüssigen Phase die gesuchten Teilspektren liefert und daß somit aus den erhaltenen Ergebnissen quantitative Aussagen über das Assoziationsverhalten der Alkohole abgeleitet werden können.

3.3 Durchführung der Messung

Die Ermittlung der Absorptionskoeffizienten und die Konzentrationsbestimmungen im Zweiphasengebiet erfolgen mit derselben Autoklavenfüllung nacheinander.

Die schwerflüchtige Komponente wird mit einer Spritze durch eines der beiden oberen Fenster in die Zelle eingefüllt. Anschließend wird das Gas über das Dosierventil in den Autoklaven einkondensiert.

Unter Rühren werden Druck und Temperatur so lange erhöht, bis die Mischung homogen ist. Bei konstanter Temperatur werden bei verschiedenen abnehmenden Drücken Spektren aufgenom-

men. Mit Hilfe der Gleichung (3.3a) kann aus diesen bei bekannter Einwaage der Absorptionskoeffizient bestimmt werden. Ist der Druck soweit abgesunken, daß eine Entmischung eintritt, kann man mit dem nunmehr bekannten Absorptionskoeffizienten nach Gleichung (3.3b) die Konzentration der koexistierenden Phasen ermitteln. Dieses Vorgehen wird mit verschiedenen Einwaagen in unterschiedlichen Temperaturbereichen wiederholt, um eine eventuelle Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von einem dieser Parameter feststellen zu können.

Durch diese Art der Messung ist gewährleistet, daß sich systematische Fehler, die durch die spektroskopische Meßmethode hervorgerufen werden, kompensieren, da angenommen werden kann, daß sie gleichermaßen bei der Eichung und der Messung auftreten.

3.4 Verwendete Substanzen

Das Kohlendioxid (99,9 %) wurde von der Firma Buse und das Schwefelhexafluorid von der Firma Messer-Griesheim in der Reinheit 3.0 (99,9 %) bzw. von der Firma Kali Chemie Hannover in der Reinheit 4.0 (99,99 %) bezogen. Sowohl das CO_2 als auch das SF_6 wurden mit einer an die Druckgasflasche angeschlossenen Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim nachgereinigt.

Das Frigen CClF_3 (F13) der Firma Messer-Griesheim mit einer Reinheit 99 % wurde ohne weitere Nachreinigung eingesetzt.

Das 1-Decanol wurde von der Firma Serva in der Reinheit p.A. ($> 99\%$) bezogen. Eine gaschromatographische Untersuchung ergab eine Reinheit $> 99,6\%$.

Von der Firma Fluka wurden das Decan in der Reinheit "purum" ($> 99\%$), das Hexan in der Reinheit "puriss." ($> 99,7\%$) und das 1-Hexanol in der Reinheit "puriss." ($> 99\%$) bezogen. Während im Decan und Hexan gaschromatographisch keine Verunreinigungen festzustellen waren, lag die gaschromatographische Reinheit des 1-Hexanols bei $99,6\%$.

3.5 Fehlerdiskussion

Die Lage der Entmischungsfläche wird durch den Druck, die Temperatur und die Konzentration bestimmt. Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt, läßt sich der Druck am Manometer auf $\pm 0,05$ MPa ablesen; die durch die Verschiebung des Trennkolbens bewirkte Hysterese beträgt etwa $0,15$ MPa. Der Temperaturgradient innerhalb des Autoklaven ist kleiner als $\pm 0,2$ K.

Zur Abschätzung des Fehlers bei der Konzentrationsbestimmung muß zwischen den einzelnen ausgewerteten Banden unterschieden werden. Da die Eichmessungen im Einphasenbereich und die Konzentrationsmessungen im Entmischungsgebiet in gleicher Weise erfolgen, werden die systematischen Fehler der Meßmethode durch die Eichung eliminiert. Somit bleiben als Fehlerquellen die Reproduzierbarkeit der Spektrenaufnahmen und die Ge-

nauigkeiten der Volumeneichung sowie der Einwaage. Die integrierte Absorbanz eines Spektrums ist auf $\pm 0,8\%$ reproduzierbar. Die Abweichungen, die sich bei der Volumeneichung ergeben, sind kleiner als $\pm 0,5\%$, und die Einwaage ist auf $\pm 0,1\%$ genau. Diese drei Beiträge beeinflussen die Fehlergrenzen des integrierten molaren Absorptionskoeffizienten. Durch Eichungen mit verschiedenen Einwaagen und durch mehrmaliges Wiederholen der Spektrenaufnahmen gehen diese Fehler in den Gesamtfehler ein, der für den integrierten molaren Absorptionskoeffizienten erhalten wird.

Im Kombinationsbereich ergibt sich für den integrierten molaren Absorptionskoeffizienten ein Fehler von $\pm 3,5\%$ und im 1. Obertonbereich von $\pm 2\%$. Da bei der Berechnung der Konzentration neben dem integrierten molaren Absorptionskoeffizienten auch die integrierte Absorbanz und die Schichtdicke eingehen, wird der mittlere Gesamtfehler der Konzentrationswerte mit 3% abgeschätzt.

Bei der Bestimmung der Monomerenkonzentration gehen weitere Fehler ein. Zur Berechnung des scheinbaren integrierten molaren Absorptionskoeffizienten $B^{\lambda*}$ der Monomerenbande wurden hauptsächlich Gesamtkonzentrationswerte eingesetzt, die aus der Auswertung des 1. Obertones der C-H-Streckschwingung erhalten wurden. Lediglich bei sehr geringen Konzentrationen wurde auf Messungen im Kombinationsbereich zurückgegriffen. Bei der Extrapolation der $B^{\lambda*}$ -Werte gegen die Gesamtkonzentration Null ergibt sich ein Fehler von $\pm 5\%$.

Die Korrektur bezüglich der Gerüstschwingung und die Trennung der O-H-Banden in die Konformerenpeaks liefert weitere Beiträge zum Gesamtfehler. Aus dem Vergleich korrigierter O-H-Spektren, die mit verschiedenen Alkanspektren korrigiert wurden, ergibt sich ein Fehler von ± 1 % für die Gerüstschwingungskorrektur. Bei der Trennung und Auswertung der O-H-Banden liegt der Fehler bezogen auf die Gesamtpeakfläche beider Monomerenpeaks bei ± 2 %. Unter Berücksichtigung aller genannten Fehlerquellen ergibt sich ein mittlerer Gesamtfehler der Monomerenkonzentration von etwa 8 %.

4. Meßergebnisse

4.1 Meßprogramm

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die in der Tabelle 4.1 zusammengestellten Phasengleichgewichte untersucht.

Tabelle 4.1 Untersuchte Phasengleichgewichte			
System	Druckbereich p/MPa	Temperaturbereich T/K	Gleichgewichtstyp
1-Hexanol + CO ₂	9 - 20	323 - 402	lg
1-Decanol + CO ₂	13 - 25	343 - 402	lg
1-Hexanol + CClF ₃	7 - 27	323 - 402	lg/fl-fl
1-Decanol + CClF ₃	10 - 60	343 - 402	lg/fl-fl
1-Hexanol + SF ₆	9 - 70	323 - 402	fl-fl
1-Decanol + SF ₆	10 - 70	363 - 402	fl-fl

Außerdem wurden Messungen der binären Hexan- und Decan-Systeme mit allen drei Gasen durchgeführt. Dies geschah einerseits, um die Korrekturspektren für die O-H-Banden der Alkohole zu erhalten, und andererseits, um einen Vergleich der Löslichkeiten der Alkane und der entsprechenden Alkohole in den untersuchten Gasen zu ermöglichen.

Die Meßergebnisse aller Systeme sind sowohl für den homogenen als auch für den zweiphasigen Bereich in den Tabellen 8.1 - 8.10 zusammengestellt.

4.2 Bestimmung der Absorptionskoeffizienten

Der Quotient aus dem integrierten molaren Absorptionskoeffizienten und der Molmasse wird für jedes System mit Ausnahme der Schwefelhexafluorid-Systeme in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen und bei unterschiedlichen Einwaagen untersucht.

Die gemessenen Absorptionskoeffizienten der Alkohole im SF_6 weichen deutlich von denen in den beiden anderen Gasen ab. Hierfür gibt es verschiedene Erklärungsmöglichkeiten. Die Alkohole zeichnen sich durch eine schlechte Löslichkeit im SF_6 aus. Es liegen im gesamten untersuchten Temperaturbereich Fluid-Fluid-Phasengleichgewichte vor. Außerdem tritt bei allen Isothermen schon bei Drücken unterhalb von 10 MPa Barotropie auf. Dies bedeutet, daß sich die flüssige Phase bei Drücken über 10 MPa und somit auch vor dem Übergang ins Einphasengebiet oberhalb der Gasphase befindet. Bei den sehr geringen Einwaagen von etwa ein bis zwei Gramm Alkohol, die nötig sind, um das Einphasengebiet erreichen zu können, genügt ein am Trennkolben festsitzender Alkoholtropfen, der durch Rühren nicht mehr in Lösung gebracht werden kann, um die Konzentration so stark zu verfälschen, daß die Eichungen nicht mehr zu verwenden sind. Darüberhinaus wird bei solch geringen Einwaagen der Einwaagefehler relativ groß.

Ein Spektrenvergleich zeigt, daß die Bandenstruktur der Alkoholspektren im CClF_3 und im SF_6 gleich sind, während sich im CO_2 geringfügige Unterschiede erkennen lassen.

Ein Vergleich der Absorptionskoeffizienten von Hexan und Decan in den drei Gasen ergibt ebenfalls nur geringfügige Unterschiede. Hierbei ist zu beachten, daß bei den Alkan + SF₆-Systemen die Eichung so genau wie bei den anderen Gasen durchgeführt werden kann, da bereits bei Drücken, die noch unterhalb von 10 MPa liegen, der Bereich der völligen Mischbarkeit erreicht wird.

Nach diesen Vergleichen erscheint es gerechtfertigt, für die Alkohol + SF₆-Systeme die Absorptionskoeffizienten der entsprechenden CClF₃-Systeme zu übernehmen.

Die Quotienten aus den Absorptionskoeffizienten und der Molmasse sind in der Tabelle 4.2 für den 1. Oberton der C-H-Streckschwingung (10T) und für die Kombinationsschwingungen (KMB) zusammengefaßt.

Tabelle 4.2 B^{λ}/M in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für den 1. Oberton der C-H-Streckschwingung und für die Kombinationsschwingungen						
	CO ₂		CClF ₃		SF ₆	
	10T	KMB	10T	KMB	10T	KMB
1-Hexanol	229	1129	219	1129	---	---
1-Decanol	238	1124	219	----	---	---
Hexan	311	----	327	----	328	---
Decan	297	----	303	----	---	---

Der Absorptionskoeffizient des 1.Obertones der O-H-Streckschwingung wird aus den Messungen in der Gasphase gewonnen. Mit Hilfe der aus den beiden anderen Banden erhaltenen Gesamtkonzentration wird zunächst der scheinbare Absorptionskoeffizient B^{λ^*} nach Gleichung 4.1 berechnet.

$$\frac{B^{\lambda^*}}{M} = \frac{A_g}{c \cdot D} \quad (4.1)$$

mit A_g : halbe Gesamtfläche beider Monomerenpeaks
 c : Gesamtalkoholkonzentration
 D : optische Weglänge

Um den Absorptionskoeffizienten des reinen Alkohols zu erhalten, werden die B^{λ^*}/M -Werte gegen die Gesamtkonzentration aufgetragen und auf die Konzentration Null extrapoliert. Die Abb. 4.1a und 4.1b zeigen die entsprechenden Isothermen für alle untersuchten Systeme.

Es ist eine starke Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit festzustellen. Die Extrapolation gegen die Konzentration Null führt aber sowohl für die 1-Hexanol- als auch für die 1-Decanol-Systeme zu jeweils gleichen Werten. Es ergeben sich folgende integrierten molaren Absorptionskoeffizienten in $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Addition der Peakflächen der beiden monomeren O-H-Banden:

1-Decanol 180 ± 8 und 1-Hexanol 285 ± 12

Mit Hilfe dieser Koeffizienten läßt sich nach Gleichung (3.3b) die Monomerenkonzentration berechnen.

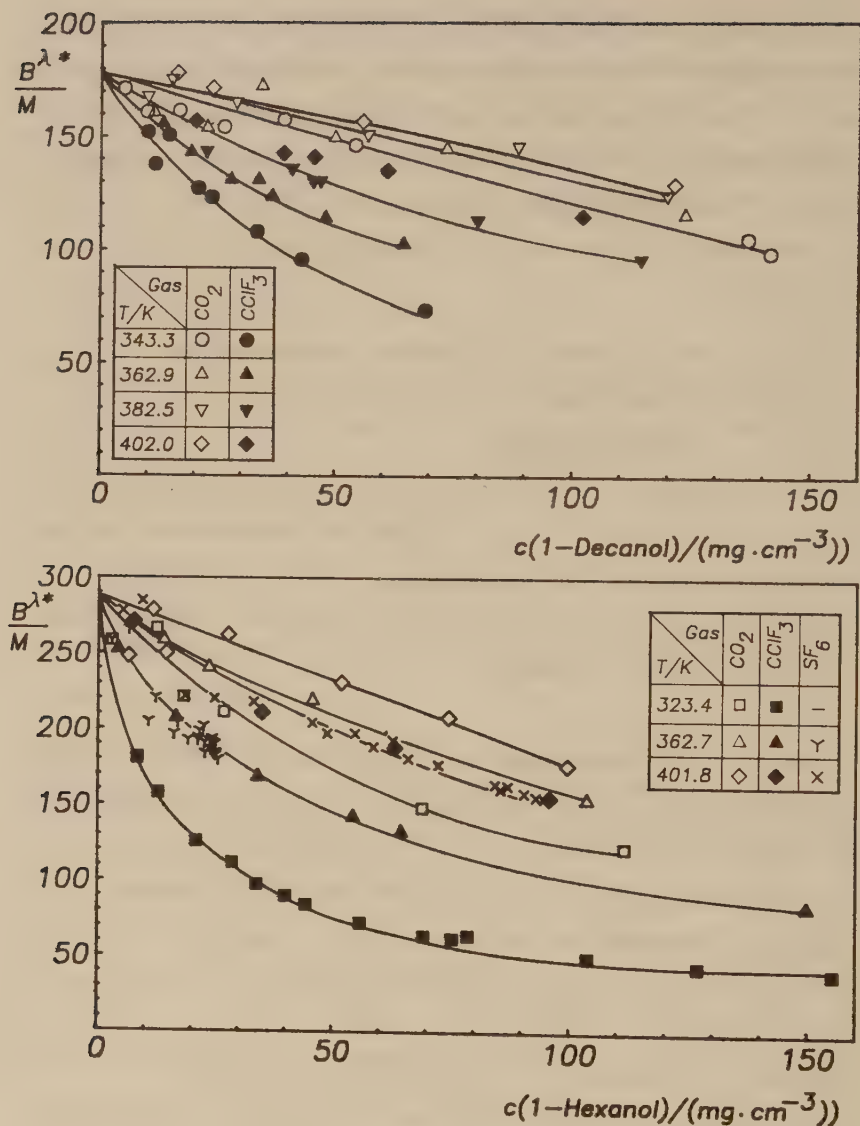


Abb. 4.1 Abhängigkeit des integrierten molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren O-H-Bande von der Alkoholkonzentration: (a) 1-Decanol; (b) 1-Hexanol

4.3 Das System 1-Hexanol + CO₂

Die Abb. 4.2 zeigt das halblogarithmische $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Hexanol + CO₂. Dieses System weist im gesamten gemessenen Temperaturbereich ein Flüssig-Gas-(lg)-Gleichgewicht mit völliger Mischbarkeit bei höheren Drücken auf. Bei 1-Hexanolkonzentrationen über 11 mg.cm^{-3} nimmt die Alkohollöslichkeit in der Gasphase bei konstantem Druck mit steigender Temperatur ab. Dies ist ein typisches lösungsmitteldichteabhängiges Verhalten. Unterhalb dieser Konzentration kreuzen sich die Isothermen und die Löslichkeit nimmt bei konstantem Druck mit der Temperatur zu.

In den Abb. 4.3a - c sind bei drei verschiedenen Temperaturen die Monomeren-, die Assoziat- und die Gesamtkonzentration in der Gasphase und in der flüssigen Phase aufgetragen. Bei 323,4 K fällt die relativ hohe Konzentration der Assoziat auf. In der Gasphase ist der Anstieg der Monomerenkonzentration deutlich geringer als der der Gesamtkonzentration. Bei höheren Konzentrationen in der Gasphase ist die Assoziatkonzentration größer als die Monomerenkonzentration. Letztere beträgt in der flüssigen Phase nur maximal 20 % der Gesamtkonzentration.

Die Abb. 4.3b zeigt die entsprechenden Isothermen bei 362,7 K. Es wird deutlich, daß die Assoziatkonzentration zu Gunsten der Monomerenkonzentration abnimmt. In der Gasphase ist im unteren Konzentrationsbereich die Monomerenkonzentra-

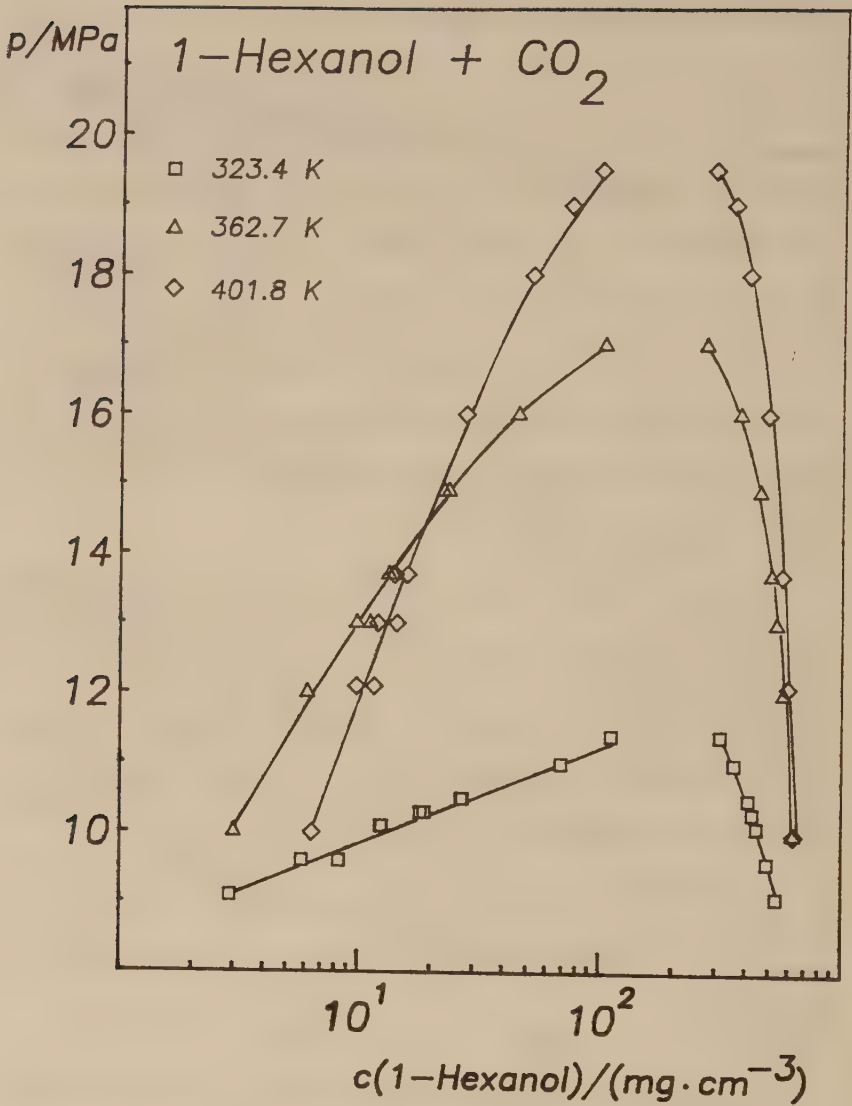


Abb. 4.2 $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Hexanol + CO_2
Gesamtkonzentrationen bei drei Temperaturen

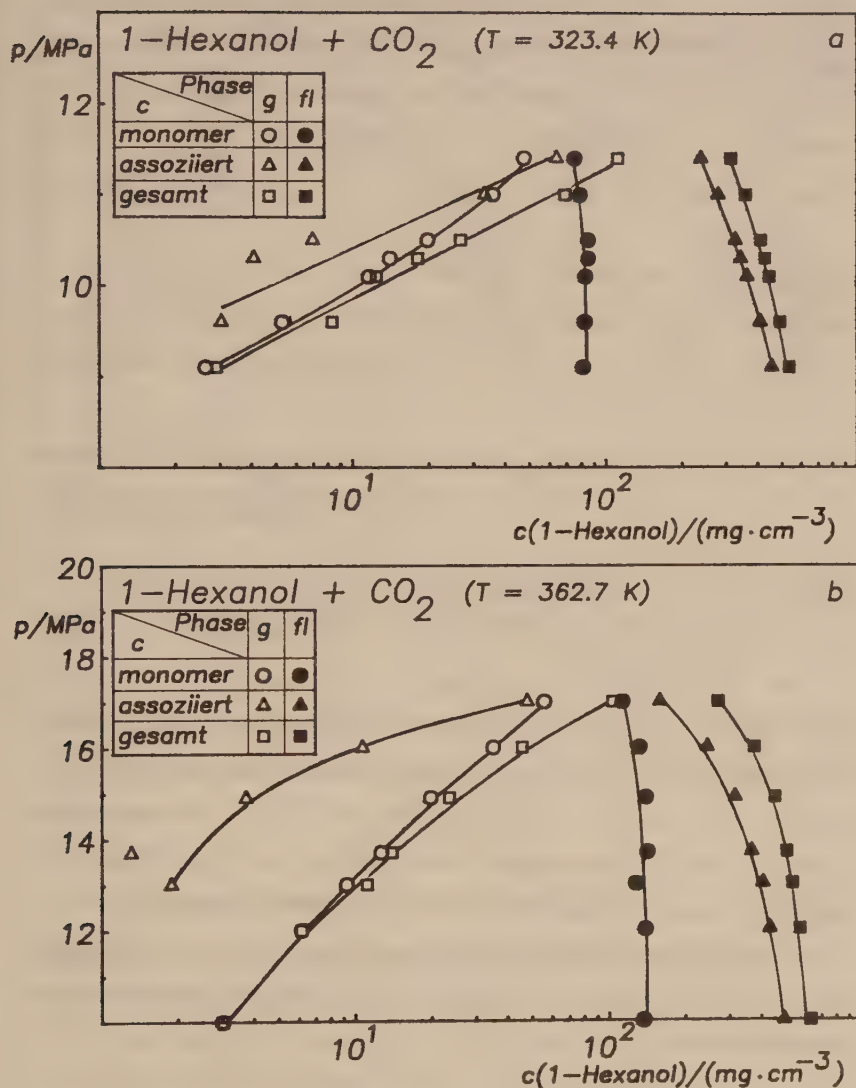


Abb. 4.3 p(log c)-Diagramme des Systems 1-Hexanol + CO₂
 Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
 (a) 323,4 K; (b) 362,7 K

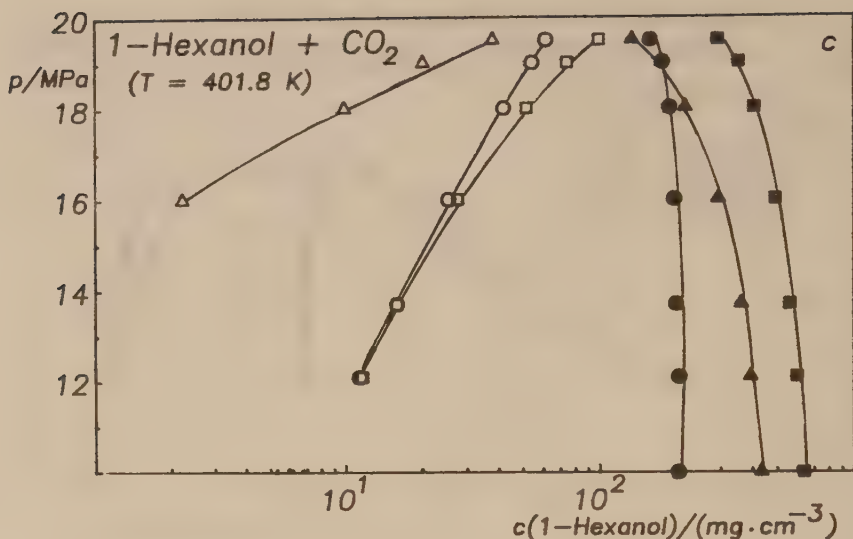


Abb. 4.3 p(log c)-Diagramm des Systems 1-Hexanol + CO₂
Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
(c) 401,8 K

tion fast identisch mit der Gesamtkonzentration. Obwohl die Assoziatkonzentration bei höheren Gesamtkonzentrationen sehr stark ansteigt, wird sie nie größer als die Monomerenkonzentration. In der flüssigen Phase nähern sich die Monomeren- und die Assoziatkonzentration mit sinkender Gesamtkonzentration einander an. Während die Gesamtkonzentration in etwa der bei 323,4 K entspricht, verdoppelt sich die Monomerenkonzentration nahezu.

Aus den in Abb. 4.3c gezeigten Isothermen bei 401,8 K wird dieser Trend noch deutlicher. Während in der Gasphase über weite Konzentrationsbereiche keine merkliche Assoziation mehr

auftritt, nähern sich in der flüssigen Phase die Assoziat- und die Monomerenkonzentration noch stärker einander an. Bei der niedrigsten Gesamtkonzentration in der flüssigen Phase wird die Assoziatkonzentration sogar kleiner als die Monomerenkonzentration.

Besonders auffallend ist, daß bei allen drei Temperaturen die Monomerenkonzentration in der flüssigen Phase jeweils die geringste Änderung aufweist.

4.4 Das System 1-Decanol + CO₂

Die Abb. 4.4 zeigt ein halblogarithmisches $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Decanol + CO₂ bei vier verschiedenen Temperaturen. Die ausgefüllten Symbole geben Messungen von d₁-1-Decanol in CO₂ wieder. Es zeigt sich, daß diese Ergebnisse mit den Messungen des undeuterten Alkohols sehr gut übereinstimmen.

Alle Isothermen weisen den für Flüssig-Gas-(lg)-Gleichgewichte typischen nach oben abgeschlossenen Verlauf auf. Dies bedeutet, daß genau wie beim System 1-Hexanol + CO₂ oberhalb eines bestimmten Druckes völlige Mischbarkeit bei beliebigen Zusammensetzungen eintritt. Im Vergleich mit dem System 1-Hexanol + CO₂ wird eine entsprechende Löslichkeit des 1-Decanols in der Gasphase erst bei höheren Drücken erreicht. Die Löslichkeit des 1-Decanols im CO₂ nimmt im untersuchten Konzen-

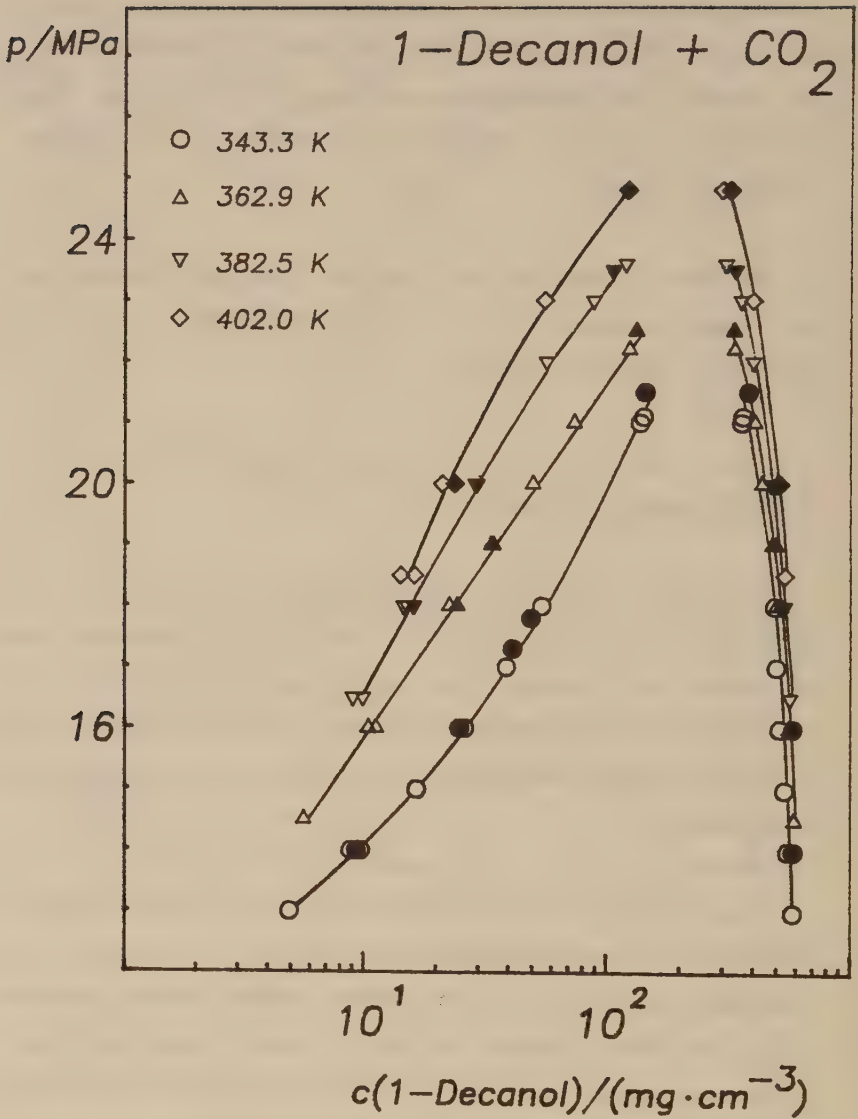


Abb. 4.4 $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Decanol + CO_2
Gesamtkonzentrationen bei vier Temperaturen

trationsbereich mit steigender Temperatur ab. Der Verlauf der Isothermen deutet darauf hin, daß sich diese im Bereich unterhalb etwa 10 mg.cm^{-3} schneiden und somit im Bereich niedriger Konzentrationen eine Umkehr des Löslichkeitsverhaltens eintritt.

In den Abb. 4.5a - d sind die Monomeren-, die Assoziat- und die Gesamtkonzentrationen des 1-Decanols bei vier verschiedenen Temperaturen in $p(\log c)$ -Diagrammen dargestellt. Schon bei der in der Abb. 4.5a gezeigten niedrigsten Temperatur (343,3 K) ist in der Gasphase über einen großen Konzentrationsbereich nur eine sehr geringe Assoziation festzustellen. Selbst bei den größten Gesamtkonzentrationen übersteigt die Assoziatkonzentration nicht die Monomerenkonzentration. In der flüssigen Phase beträgt der Anteil der Monomerenkonzentration an der Gesamtkonzentration lediglich etwa 20 %, so daß der überwiegende Teil des 1-Decanols assoziiert vorliegt. Bei einem Vergleich mit dem System 1-Hexanol + CO_2 ist zu beachten, daß dort die niedrigste gemessene Temperatur 323,4 K beträgt.

Die in der Abb. 4.5b aufgetragenen Isothermen bei 362,9 K sind im Verlauf den entsprechenden 1-Hexanol-Isothermen ähnlich. Auch hier ist ein weiterer Rückgang der Assoziation in der Gasphase zu erkennen. In der flüssigen Phase nähert sich mit sinkender Gesamtkonzentration die Assoziatkonzentration stärker der Monomerenkonzentration an.

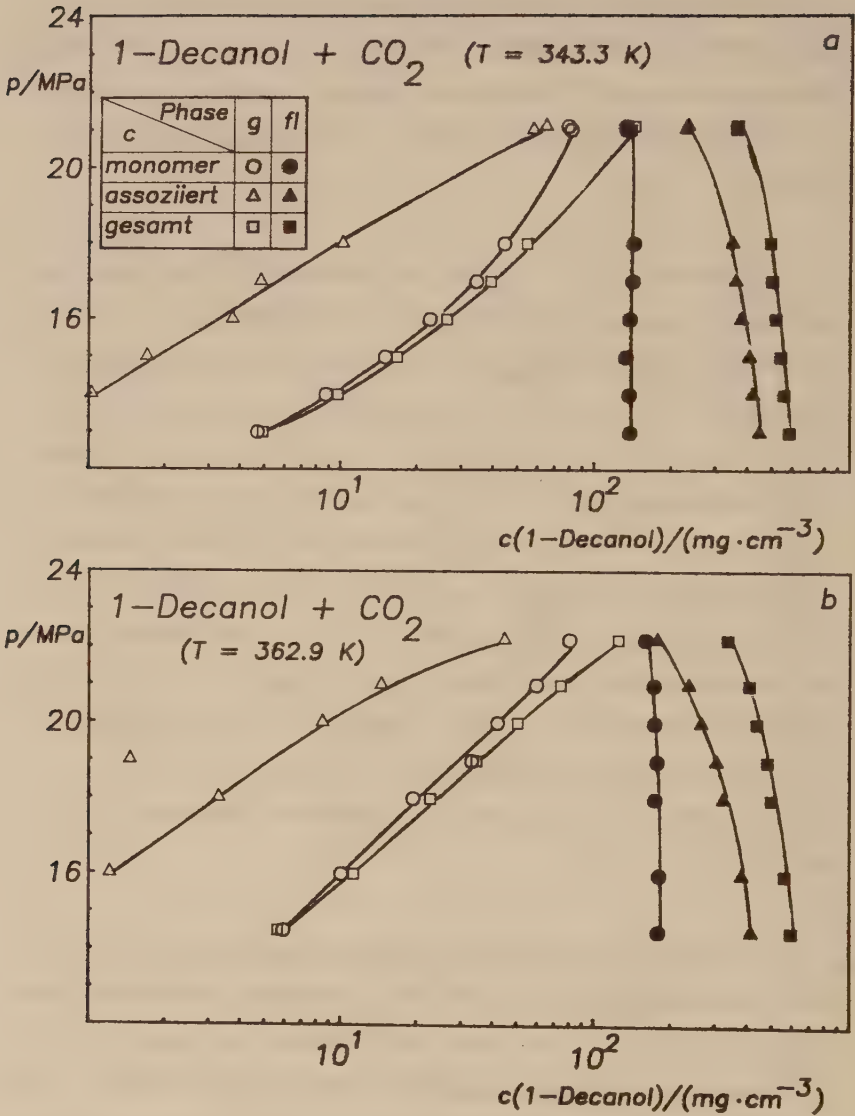


Abb. 4.5 $p(\log c)$ -Diagramme des Systems 1-Decanol + CO₂
Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
(a) 343,3 K; (b) 362,9 K

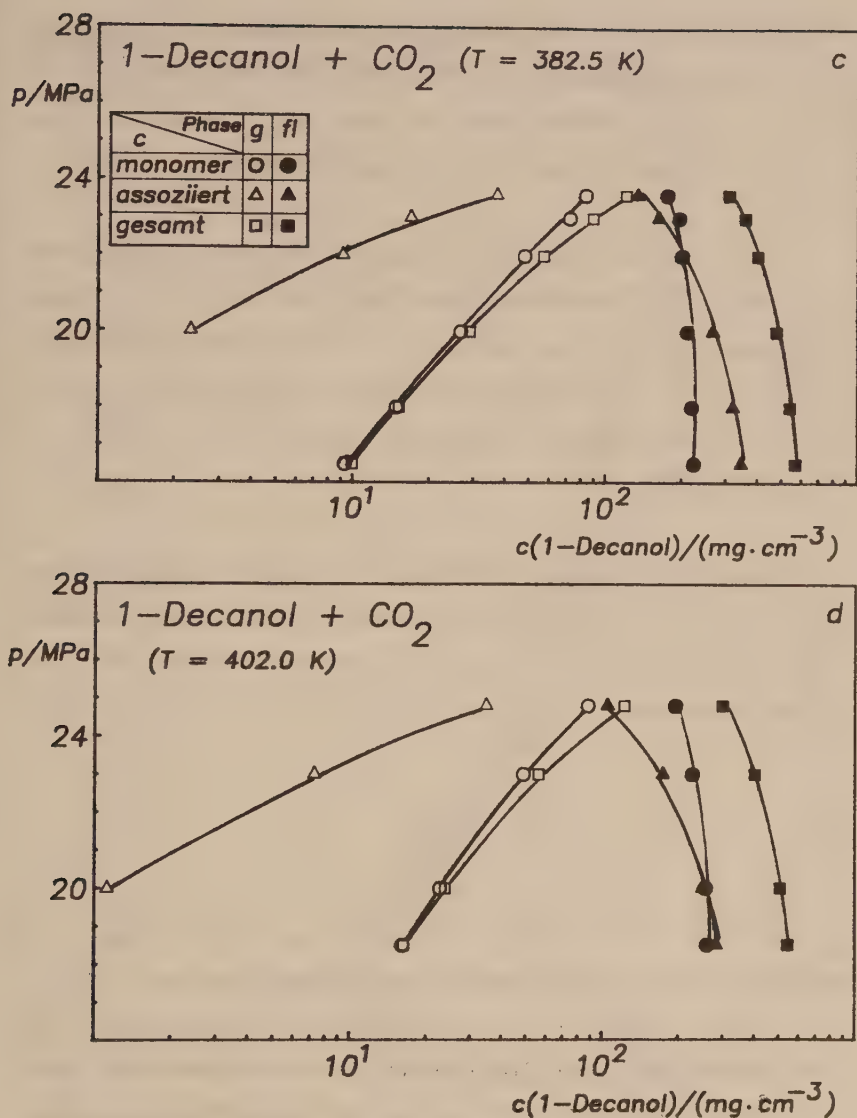


Abb. 4.5 p(log c)-Diagramme des Systems 1-Decanol + CO₂
Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
(c) 382,5 K; (d) 402,0 K

Dieser Trend setzt sich bei höheren Temperaturen verstärkt fort. In der Gasphase liegt das 1-Decanol sowohl bei 382,5 K (Abb. 4.5c) als auch bei 402,0 K (Abb. 4.5d) im gesamten Konzentrationsbereich fast vollständig monomer vor.

Auch in der flüssigen Phase nimmt die Assoziatkonzentration zu Gunsten der Monomerenkonzentration ab. Bei 382,5 K wird die Assoziatkonzentration unterhalb einer Gesamtkonzentration von 450 mg.cm^{-3} kleiner als die Monomerenkonzentration und bei 402,0 K liegt sie fast im gesamten Meßbereich unterhalb der Monomerenkonzentration.

Wie schon im System 1-Hexanol + CO_2 fällt auch in diesem System auf, daß die einzelnen Isothermen der Monomerenkonzentration in der flüssigen Phase die geringste Konzentrationsänderung aufweisen.

4.5 Das System 1-Hexanol + CClF_3

Die Abb. 4.6 zeigt drei Isothermen in einem halblogarithmischen $p(\log c)$ -Diagramm für das System 1-Hexanol + CClF_3 . Bei 362,7 K bzw. 401,8 K entspricht der Kurvenverlauf der Isothermen dem eines Flüssig-Gas-(lg)-Gleichgewichtes. Dies ist vergleichbar mit dem Verhalten der in den beiden vorangegangenen Kapiteln diskutierten CO_2 -Systeme. Die Isotherme bei 323,4 K hingegen zeigt ein typisches Fluid-Fluid-(fl-fl)-Phasengleichgewicht mit einer durchgehenden Mischungslücke.

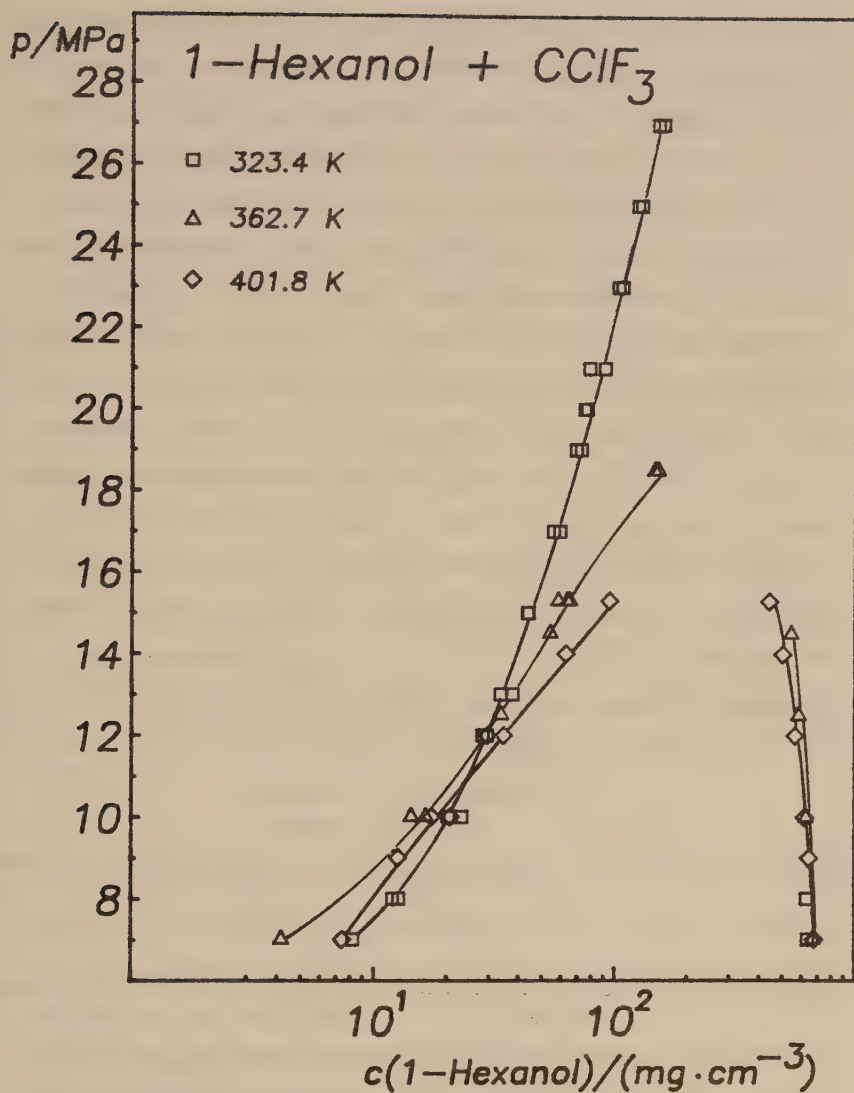


Abb. 4.6 $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Hexanol + CClF_3
Gesamtkonzentrationen bei drei Temperaturen

Das System 1-Hexanol + CClF_3 weist bei den beiden tieferen Temperaturen barotrope Effekte auf, die in der Tabelle 4.3 zusammengestellt sind. Wegen der Lage der Autoklavenfenster kann bei höheren Drücken nur die Gasphase, die sich oberhalb barotroper Punkte unter der flüssigen Phase befindet, beobachtet werden. Falls die Autoklavenfüllung so gewählt würde, daß oberhalb barotroper Punkte die flüssige Phase vor dem oberen Fenster läge, so wäre die Absorbanz so groß, daß sie nicht gemessen werden könnte, da die optische Weglänge die des unteren Fensterpaares um den Faktor vier übersteigt. Eine Verringerung der optischen Weglänge am oberen Fenster ist nicht möglich, da hierdurch die Rührerstange nicht mehr bewegt werden könnte. Somit finden sich in der Auftragung für tiefe Temperaturen nur sehr wenige Meßpunkte aus der flüssigen Phase.

Tabelle 4.3 Barotropie im System 1-Hexanol + CClF_3

Temperatur T/K	Druck p/MPa
323,4	8,5
362,6	14,9

Im untersuchten Temperaturbereich schneidet die 323,4 K-Isotherme der Gasphase die beiden anderen Isothermen, womit sich das Löslichkeitsverhalten ändert. Oberhalb des Schnittpunktes erhöht sich die Löslichkeit des 1-Hexanols in der Gasphase mit steigender Temperatur, während bei niedrigeren Konzentrationen eine Umkehr dieses Verhaltens zu beobachten ist.

In den Abb. 4.7a - c sind die Isothermen der verschiedenen Teilkonzentrationen bzw. der Gesamtkonzentration aufgetragen. Bei 323,4 K (Abb. 4.7a) ist zu erkennen, daß bereits in der Gasphase die Assoziatkonzentration im gesamten Meßbereich sehr groß ist. Schon bei einer Gesamtkonzentration von etwa 20 mg.cm^{-3} übersteigt die Assoziatkonzentration die Monomerenkonzentration. Zu höheren Konzentrationen hin erhöht sich die Assoziatkonzentration schneller als die Gesamtkonzentration, während sich die Monomerenkonzentration nur geringfügig verändert. Auch in der flüssigen Phase liegt das 1-Hexanol überwiegend assoziiert vor.

Bei 362,7 K (Abb. 4.7b) ist ein deutlicher Rückgang der Assoziation festzustellen. Doch auch hier liegt in der Gasphase die Assoziatkonzentration in weiten Bereichen über der Monomerenkonzentration. In der flüssigen Phase hat sich die Monomerenkonzentration gegenüber 323,4 K nahezu verdoppelt. Dennoch ist die Assoziatkonzentration fast sechsmal größer.

Während sich bei den beiden niedrigeren Temperaturen die Lagen der Isothermen der Systeme 1-Hexanol + CO_2 und 1-Hexanol + CClF_3 unterscheiden, weisen die in der Abb. 4.7c aufgetragenen Isothermen ein ähnliches Bild auf wie die in der Abb. 4.3c bei dem System 1-Hexanol + CO_2 gezeigten. In der Gasphase entspricht die Monomerenkonzentration bei niedrigeren Konzentrationen fast der Gesamtkonzentration. Zu höheren Konzentrationen hin steigt die Assoziatkonzentration zwar viel stärker an als die Monomerenkonzentration, wird aber nie

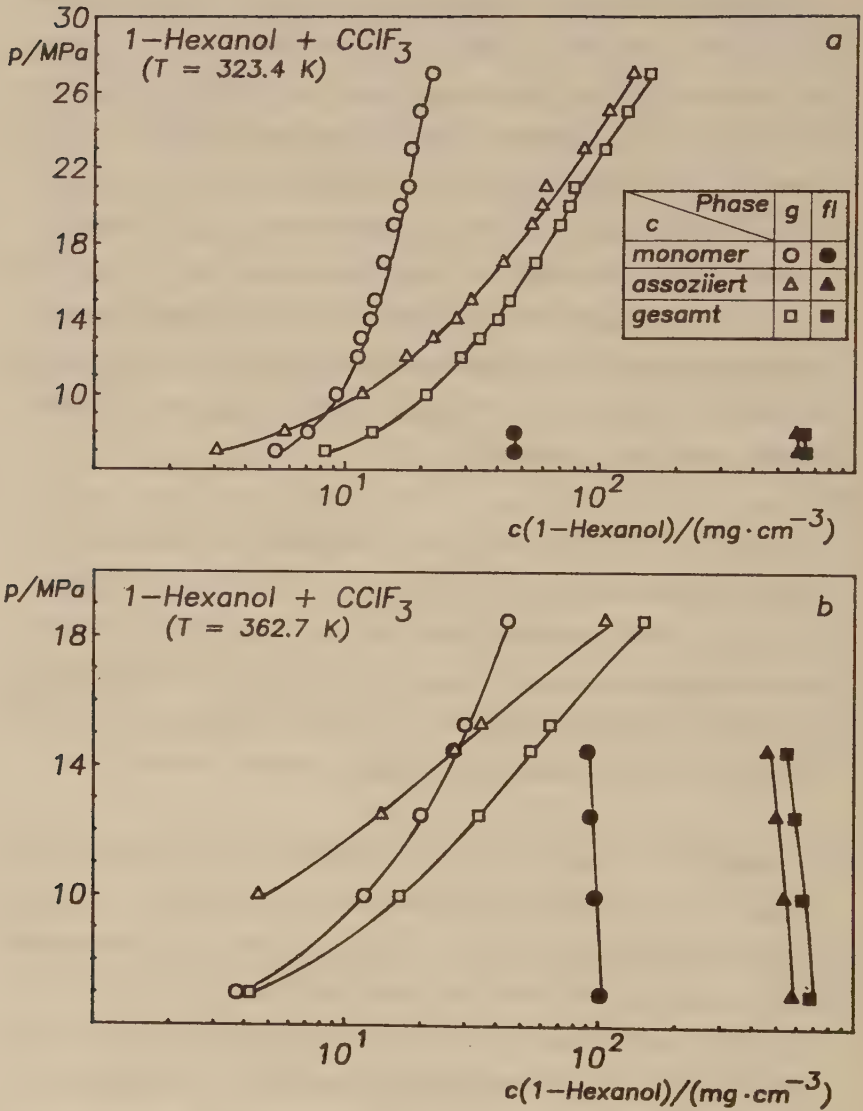


Abb. 4.7 $p(\log c)$ -Diagramme des Systems 1-Hexanol + CClF_3
Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
(a) 323,4 K; (b) 362,7 K

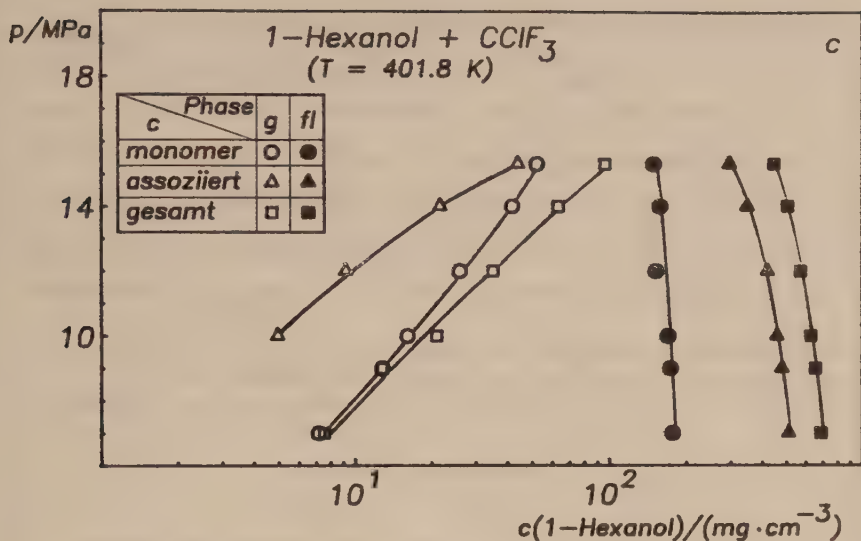


Abb. 4.7 $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Hexanol + CClF_3
Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
(c) 401,8 K

größer als diese. Die Monomerenkonzentration in der flüssigen Phase verdoppelt sich ungefähr gegenüber 362,7 K und ist somit fast viermal größer als bei 323,4 K. Dennoch ist sie im gesamten Meßbereich deutlich kleiner als die Assoziatkonzentration.

4.6 Das System 1-Decanol + CClF_3

Die Abb. 4.8 zeigt vier verschiedene Isothermen in einem $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Decanol + CClF_3 . Wie schon im System 1-Hexanol + CClF_3 so treten auch hier barotrope Effekte auf. Die Drücke, bei denen eine Phasenumkehr eintritt, sind für die jeweiligen Temperaturen in der Tabelle 4.4 angegeben.

Tabelle 4.4 Barotropie im System 1-Decanol + CClF_3		
	Temperatur T/K	Druck p/MPa
	343,3	12,3
	362,9	15,5-16,0
	382,5	15,0-19,0
	402,0	20,0-23,0

Da die Drücke relativ niedrig liegen, finden sich in der Abb. 4.8 nur sehr wenige Meßpunkte, die den Konzentrationsverlauf in der flüssigen Phase beschreiben.

Auch in diesem System ändert sich wie im System 1-Hexanol + CClF_3 der Gleichgewichtstyp im untersuchten Meßbereich. Bei 402,0 K liegt ein Flüssig-Gas-(lg)-Gleichgewicht vor, während bei den drei anderen Temperaturen eine Mischungslücke bei allen Drücken zu beobachten ist. Dies entspricht einem Fluid-Fluid-(fl-fl)-Gleichgewicht. Im gesamten Meßbereich nimmt die

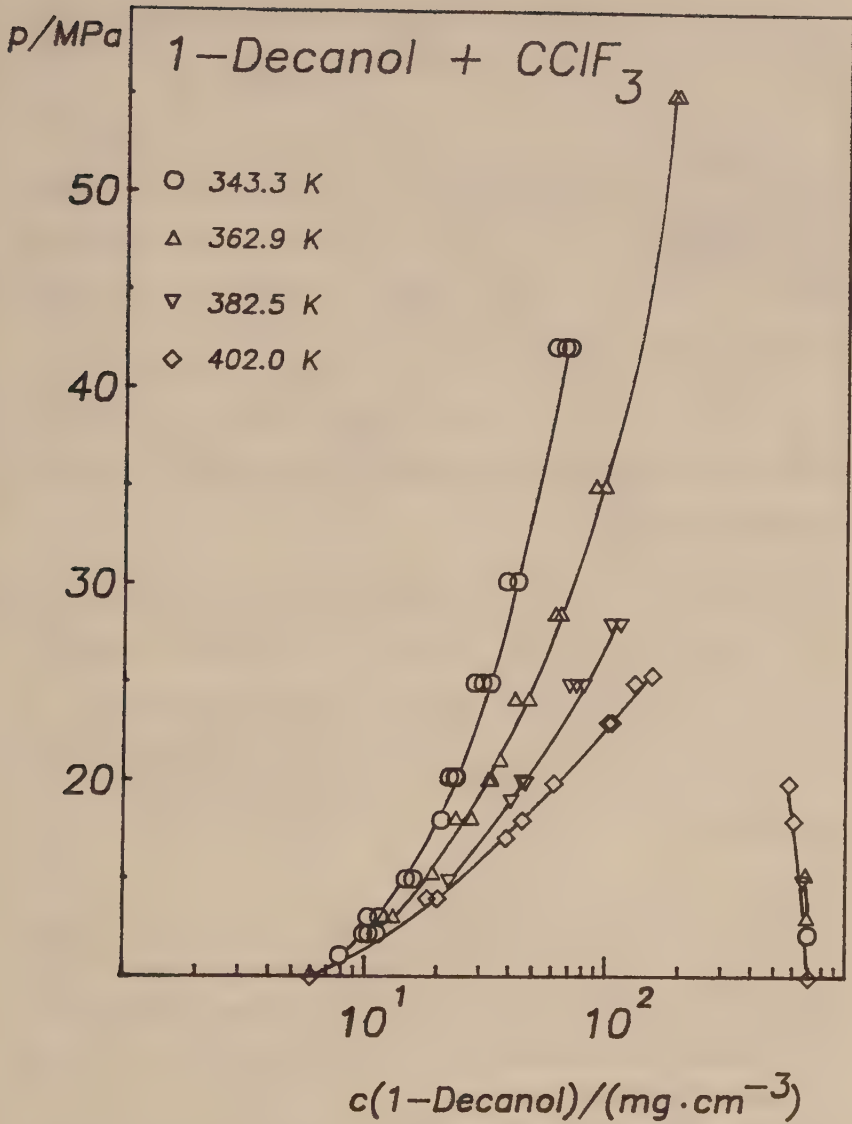


Abb. 4.8 $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Decanol + CClF_3
Gesamtkonzentrationen bei vier Temperaturen

Löslichkeit des 1-Decanols in der Gasphase mit steigender Temperatur zu.

Die Abb. 4.9a - d zeigen die Isothermen der Monomeren-, der Assoziat- und der Gesamtkonzentration bei vier verschiedenen Temperaturen. Bei 343,3 K (Abb. 4.9a) ist die Monomerenkonzentration bis zu einer Gesamtkonzentration von 50 mg.cm^{-3} größer als die Assoziatkonzentration. Lediglich im untersten Konzentrationsbereich von 10 mg.cm^{-3} nähert sich die Monomerenkonzentration der Gesamtkonzentration an. In der flüssigen Phase liegt die Monomerenkonzentration bei etwa 10 % der Gesamtkonzentration.

Die Abb. 4.9b zeigt, daß das Konzentrationsverhalten in der Gasphase dem bei 343,3 K ähnelt. Bei höheren Konzentrationen wird die Assoziationskonzentration erneut größer als die Monomerenkonzentration. Das Verhalten in der flüssigen Phase entspricht dem im System 1-Hexanol + CClF_3 (Abb. 4.7b) festgestellten.

Bei 382,5 K und bei 402,0 K (Abb. 4.9c,d) ist die Monomerenkonzentration in der Gasphase im gesamten Meßbereich größer als die Assoziatkonzentration und nähert sich weiter an die Gesamtkonzentration an. In der flüssigen Phase wird die Monomerenkonzentration trotz eines deutlichen Anstieges gegenüber den niedrigeren Temperaturen nie größer als die Assoziatkonzentration.

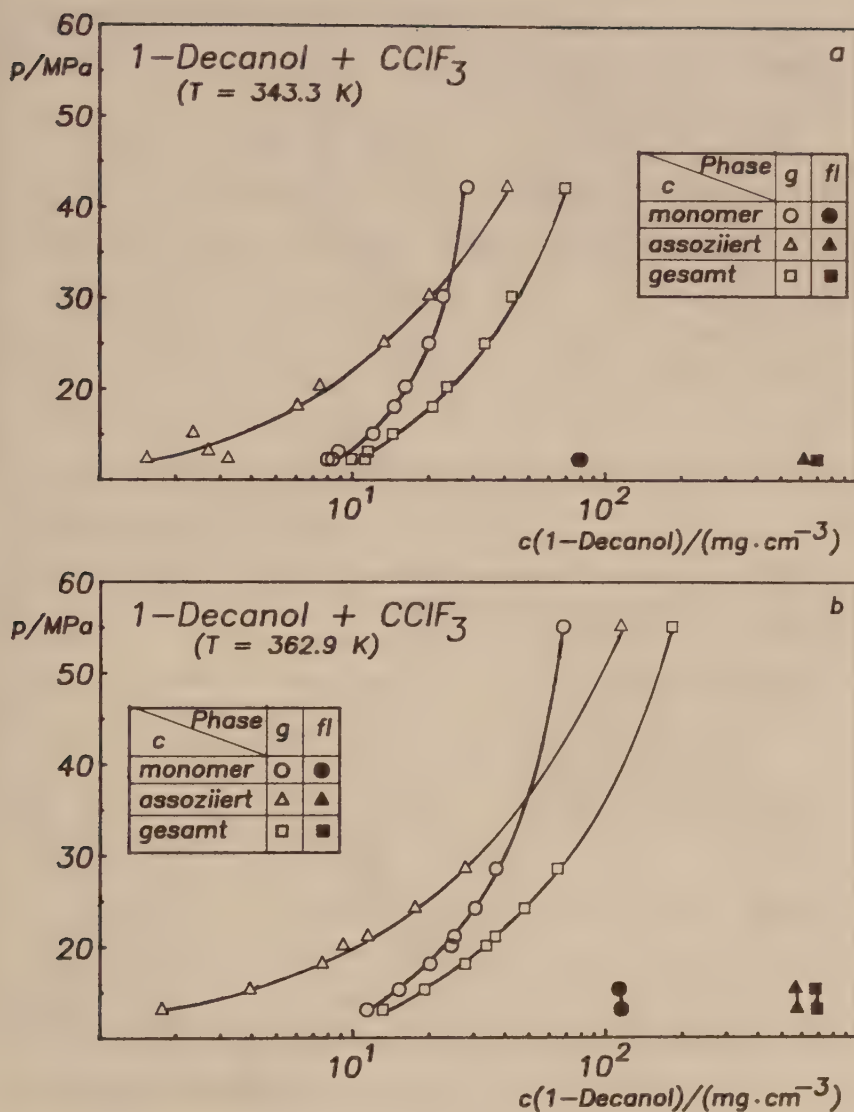


Abb. 4.9 $p(\log c)$ -Diagramme des Systems 1-Decanol + CClF_3
Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
(a) 343,3 K; (b) 362,9 K

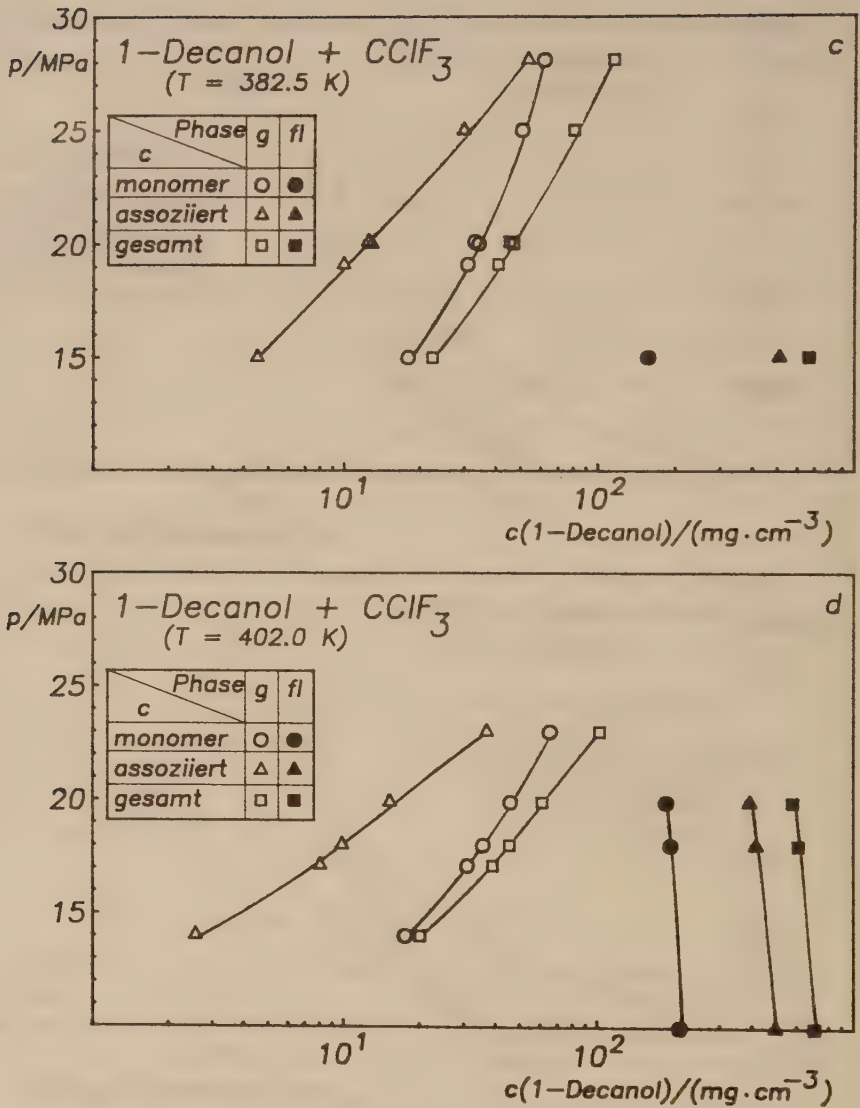


Abb. 4.9 $p(\log c)$ -Diagramme des Systems 1-Decanol + CClF_3
Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
(c) 382,5 K; (d) 402,0 K

4.7 Das System 1-Hexanol + SF₆

Die Abb. 4.10 zeigt in einem p(log c)-Diagramm die Löslichkeit von 1-Hexanol in SF₆ bei drei verschiedenen Temperaturen. Alle Isothermen weisen ein Verhalten auf, welches einem Fluid-Fluid-(fl-fl)-Gleichgewicht entspricht. Die Isothermen der flüssigen Phase sind hier nicht aufgetragen, da bei diesem System barotrope Effekte bei sehr niedrigen Drücken auftreten (Tabelle 4.5) und fast keine Meßpunkte in der flüssigen Phase vorliegen.

Tabelle 4.5 Barotropie im System 1-Hexanol + SF₆

Temperatur T/K	Druck p/MPa
323,4	6
362,8	8,5
401,9	12,0-12,5

Wegen der in Kapitel 4.2 beschriebenen Schwierigkeiten, die durch das SF₆ hervorgerufen werden, sind die Meßergebnisse mehrfach auf ihre Reproduzierbarkeit überprüft worden. Daher finden sich in der Abb. 4.10 im Vergleich zu den anderen Systemen relativ viele Meßpunkte pro Isotherme.

Die 323,4 K-Isotherme zeigt einen geringen Konzentrationsanstieg bei 10 MPa und zu höheren Drücken einen linearen Ver-

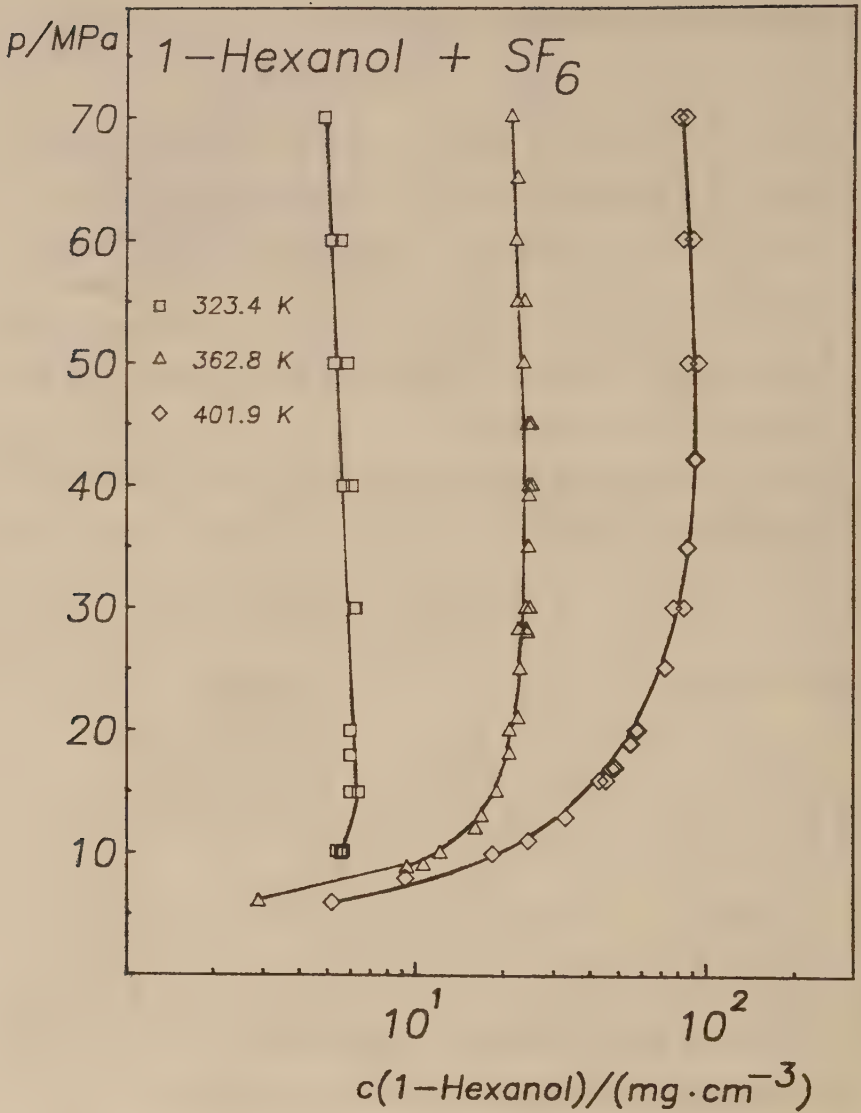


Abb. 4.10 $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Hexanol + SF_6
Gesamtkonzentrationen bei drei Temperaturen

lauf mit einem leichten Konzentrationsrückgang. Die Gesamtkonzentration an 1-Hexanol ($5 - 6 \text{ mg.cm}^{-3}$) liegt am unteren Ende des zugänglichen Meßbereiches, der nur noch über die Kombinationssschwingungsbande auswertbar ist. Die beiden Isothermen bei 362,8 und 401,9 K lassen sich jeweils in zwei Bereiche unterteilen. Zwischen 8 und 10 MPa steigt die 1-Hexanolkonzentration in der Gasphase sehr stark an. Bei einer weiteren Druckerhöhung verlangsamt sich der Anstieg zunächst und führt letztendlich zu einem leichten Konzentrationsrückgang.

Die Abb. 4.11a und b zeigen die Teilkonzentrationen an 1-Hexanol für zwei verschiedene Temperaturen. Wegen der sehr geringen Gesamtkonzentration in der Gasphase bei 323,4 K wird bei dieser Temperatur auf eine Auswertung der O-H-Bande verzichtet.

In der Abb. 4.11a (362,8 K) erkennt man, daß in der Gasphase bei niedrigen Konzentrationen fast kein Assoziat vorliegt. Bei höheren Konzentrationen laufen die Isothermen der Gesamtkonzentration und der Monomerenkonzentration etwas auseinander. Die Monomerenkonzentration liegt jedoch stets über der Assoziatkonzentration, was durch die geringe Gesamtkonzentration von maximal 20 mg.cm^{-3} zu erklären ist. In der flüssigen Phase ist die Assoziatkonzentration etwa sechsmal so groß wie die Monomerenkonzentration.

Bei 401,9 K (Abb. 4.11b) nähert sich zu höheren Konzentrationen hin die Monomerenkonzentration stärker an die Assoziat-

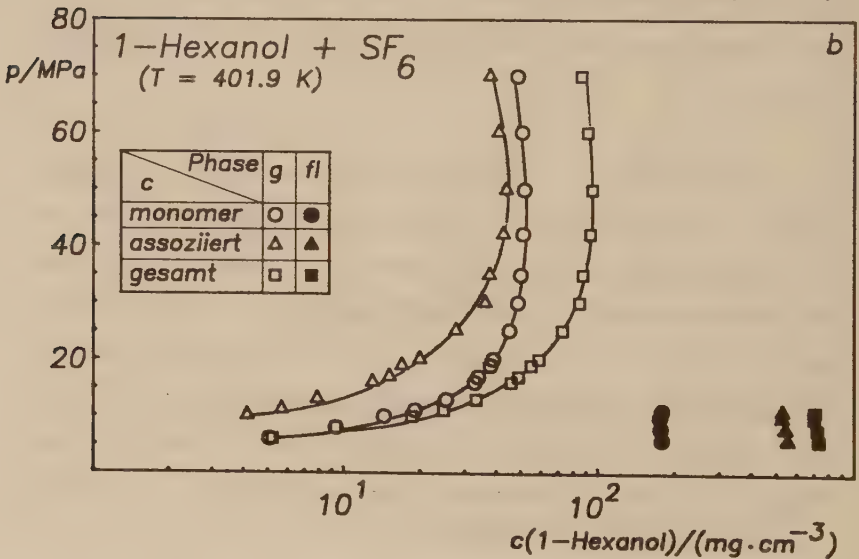
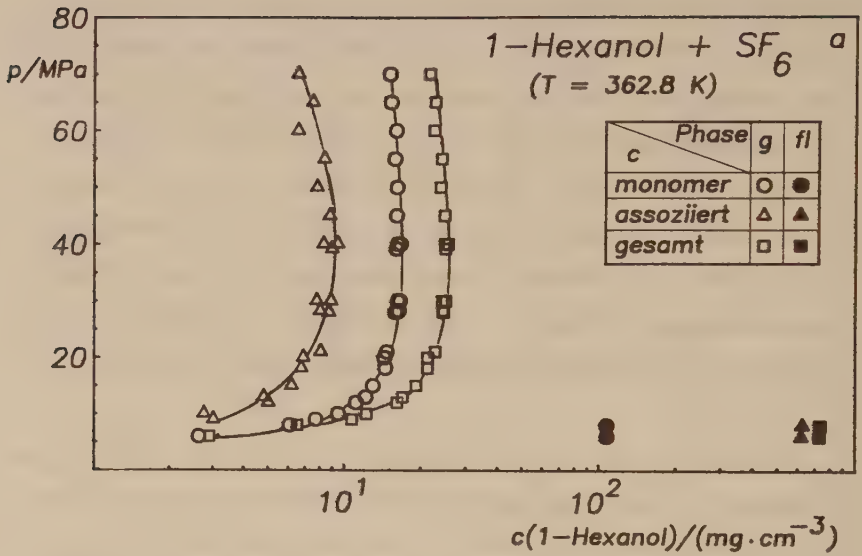


Abb. 4.11 $p(\log c)$ -Diagramme des Systems 1-Hexanol + SF₆
Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen;
(a) 362,8 K; (b) 401,9 K

konzentration an als bei 362,8 K. Dies ist darauf zurückzuführen, daß hier zwei Effekte gegeneinander wirken. Durch die Temperaturerhöhung wird die Assoziation vermindert. Gleichzeitig wird jedoch die Assoziation durch die erhöhte Gesamtkonzentration begünstigt. In der flüssigen Phase verdoppelt sich die Monomerenkonzentration fast. Sie bleibt aber dennoch deutlich unter der Assoziatkonzentration.

4.8 Das System 1-Decanol + SF₆

Die Abb. 4.12 zeigt zwei Isothermen eines $p(\log c)$ -Diagramms in der Gasphase des Systems 1-Decanol + SF₆. Der Verlauf der Isothermen ist vergleichbar mit dem im System 1-Hexanol + SF₆ (Abb. 4.10). Auch hier steigt die Konzentration im unteren Druckbereich stark an und wird zu höheren Drücken hin leicht rückläufig. Der Unterschied zum 1-Hexanol besteht genauso wie bei den anderen Gasen darin, daß die Isothermen zu niedrigeren Konzentrationen verschoben sind. Wegen der geringen Gesamtkonzentration wird auf die Bestimmung der Monomeren- und Assoziatkonzentration verzichtet. In der flüssigen Phase können keine Messungen durchgeführt werden, da schon bei 401,9 K und 9,8 MPa Barotropie auftritt.

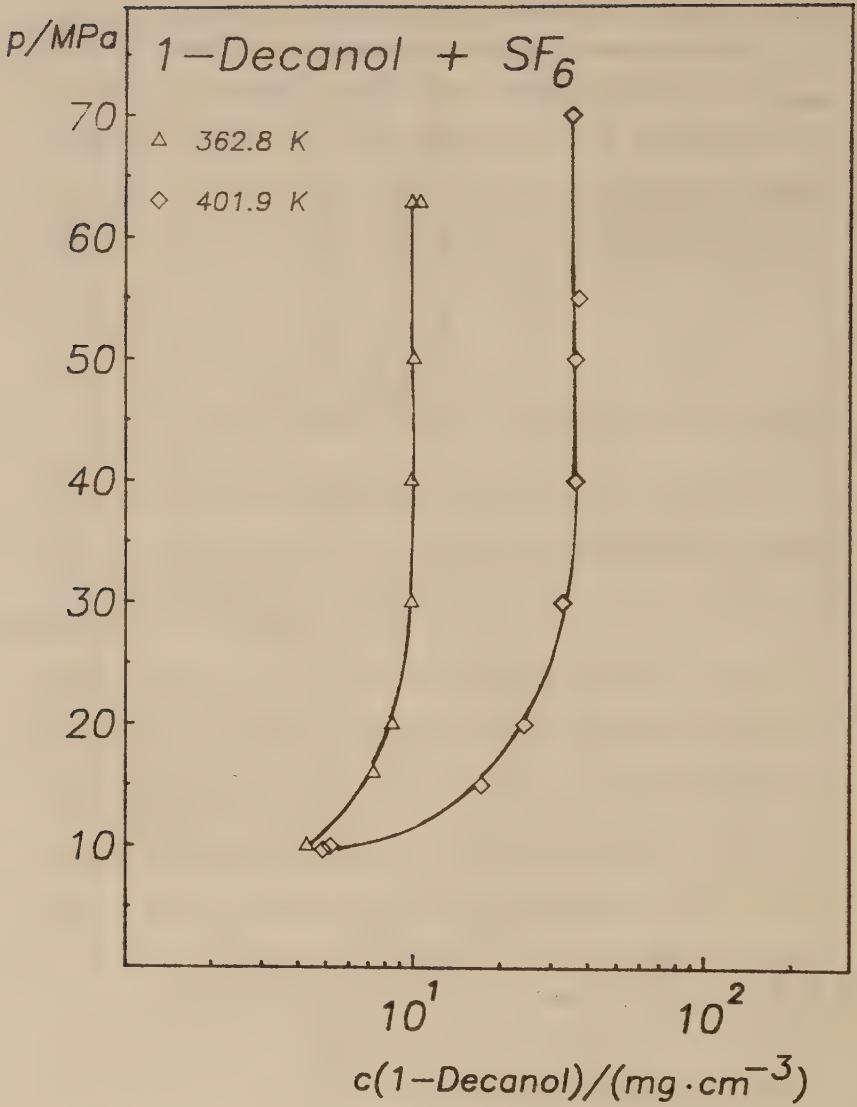


Abb. 4.12 $p(\log c)$ -Diagramm des Systems 1-Decanol + SF_6
Gesamtkonzentrationen bei zwei Temperaturen

5. Diskussion der Meßergebnisse

5.1 Löslichkeitsverhalten der Alkohole in überkritischen Gasen

5.1.1 Einfluß der Lösungsmittelgase auf die Löslichkeit der Alkohole

Die in Kapitel 4 vorgestellten Systeme entsprechen Phasengleichgewichten unterschiedlichen Typs. Das Löslichkeitsverhalten der Alkohole in den drei untersuchten Gasen ist daher sehr verschieden. Aus diesem Grunde wird im folgenden die Lösungswirkung der Gase direkt verglichen.

Die Abb. 5.1 zeigt in einem $p(\log c)$ -Diagramm die Konzentration von 1-Hexanol in der Gasphase bei 323,4 K für alle drei Gase. Es ist zu erkennen, daß sich die Isothermen im untersuchten Druckbereich schneiden. Bei 10 MPa wird 1-Hexanol in SF_6 am schlechtesten und in CClF_3 am besten gelöst. Oberhalb von 10 MPa hingegen erweist sich CO_2 als das beste Lösungsmittel. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, daß die Systeme unterschiedlichen Phasengleichgewichtstypen gehorchen. Die CClF_3 - und SF_6 -Isothermen entsprechen Fluid-Fluid-(fl-fl)-Phasengleichgewichten. Daher erhöht sich die Löslichkeit des 1-Hexanols zu höheren Drücken hin nur sehr langsam; in SF_6 geht sie sogar leicht zurück. Die CO_2 -Isotherme zeigt den typischen Verlauf eines Flüssig-Gas-(lg)-Gleichgewichtes, bei dem die Löslichkeit bei geringer Druckerhöhung sehr stark an-

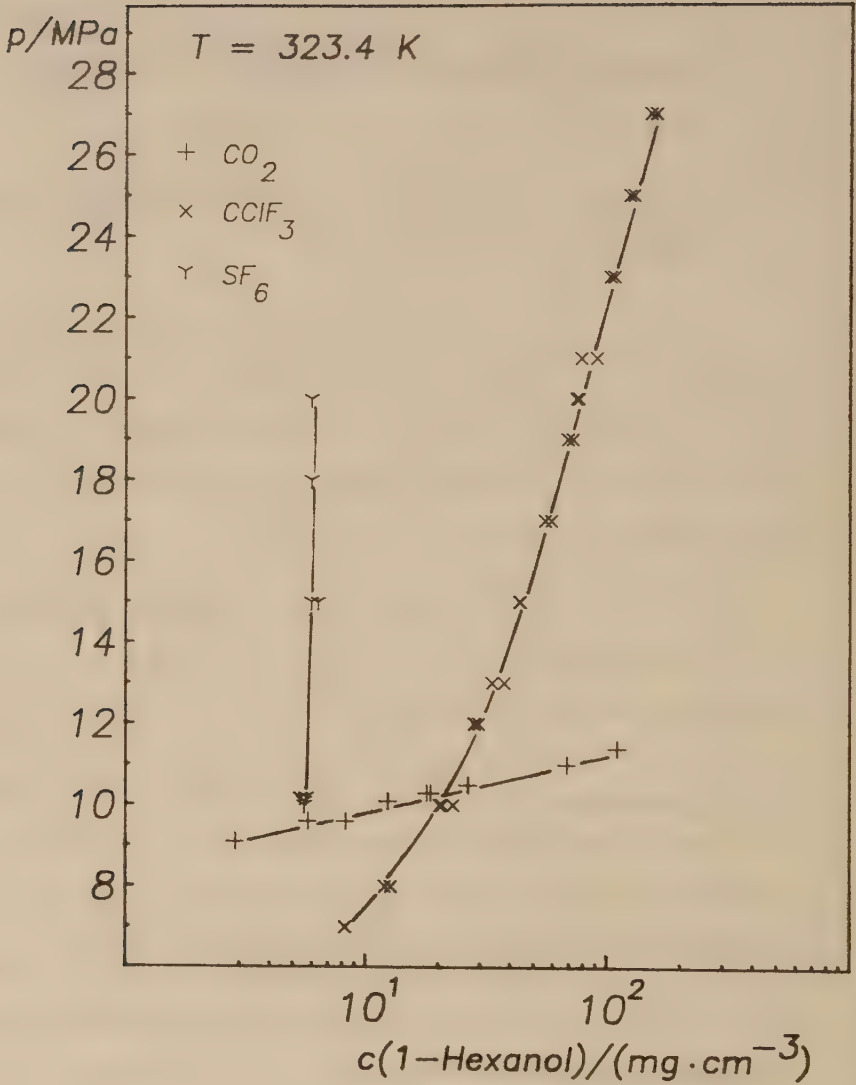


Abb. 5.1 $p(\log c(1\text{-Hexanol}))$ -Diagramm für drei Gase bei 323,4 K

steigt und bei höheren Drücken sogar völlige Mischbarkeit erzielt wird.

Die Abb. 5.2 gibt die entsprechenden Isothermen in einem $p(\log c)$ -Diagramm bei 362,7 K wieder. Hier werden die unterschiedlichen Löslichkeiten in den verschiedenen Gasen noch deutlicher. Während bei den CClF_3 - und CO_2 -Isothermen Flüssig-Gas-(lg)-Phasengleichgewichte vorliegen, weist die SF_6 -Isotherme ein Fluid-Fluid-(fl-fl)-Phasengleichgewicht auf. Bei 10 MPa steigt die 1-Hexanollöslichkeit ausgehend von CO_2 über SF_6 zu CClF_3 hin an. Das CO_2 ist oberhalb von 14 MPa ein besseres Lösungsmittel als das SF_6 und bei einer Druckerhöhung auf 16,5 MPa übertrifft es auch das CClF_3 . Das bedeutet, daß CO_2 in einem Bereich von nur 1,5 MPa vom schlechtesten zum besten der drei untersuchten Lösungsmittel wird.

In der Abb. 5.3 ist die 1-Hexanolkonzentration in einem $p(\log c)$ -Diagramm bei 401,8 K dargestellt. Auch hier entsprechen die CClF_3 - und CO_2 -Isothermen Flüssig-Gas-(lg)-Phasengleichgewichten, während die SF_6 -Isotherme ein Fluid-Fluid-(fl-fl)-Phasengleichgewicht zeigt. Die Löslichkeit von 1-Hexanol ist in CO_2 bei niedrigen Drücken erneut am schlechtesten. Bis 11 MPa ist sie in SF_6 und CClF_3 ungefähr gleich groß. Bei Drücken über 11 MPa steigt die Löslichkeit in CClF_3 stärker an, während sie in SF_6 fast unverändert bleibt; oberhalb von 18 MPa wird sie auch in CO_2 besser als in SF_6 .

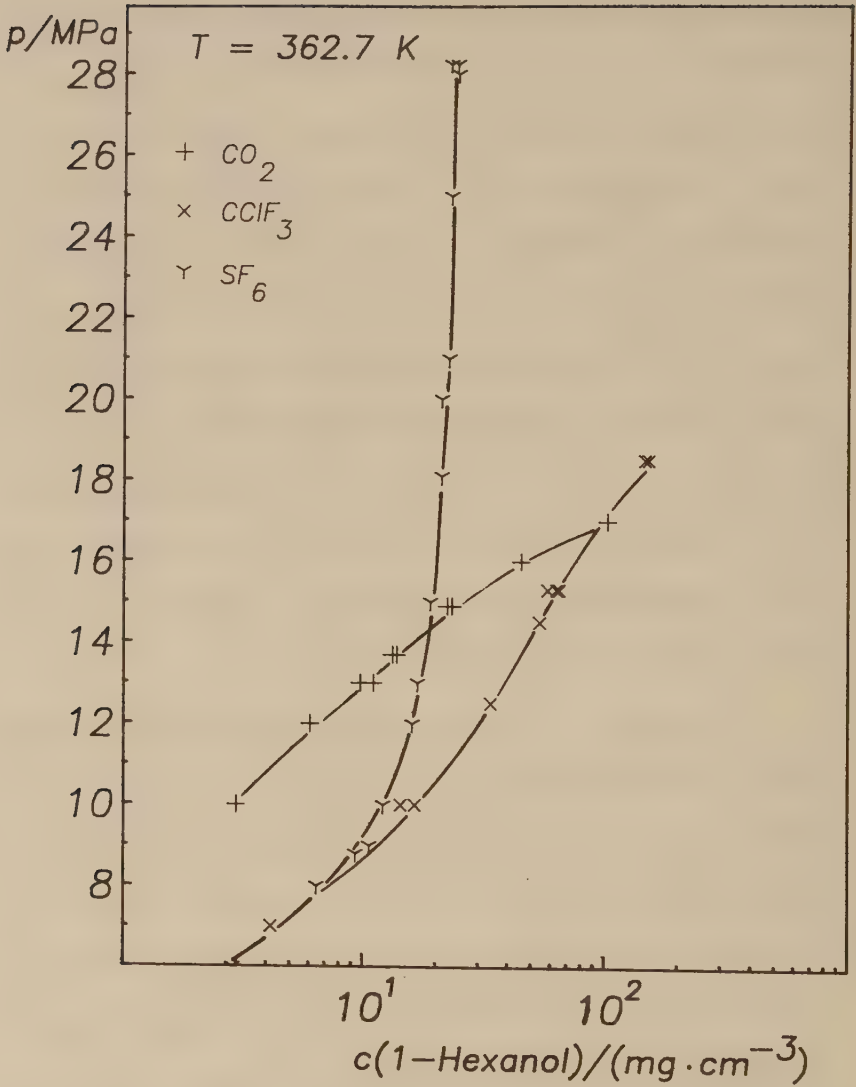


Abb. 5.2 $p(\log c(1\text{-Hexanol}))$ -Diagramm für drei Gase bei 362,7 K

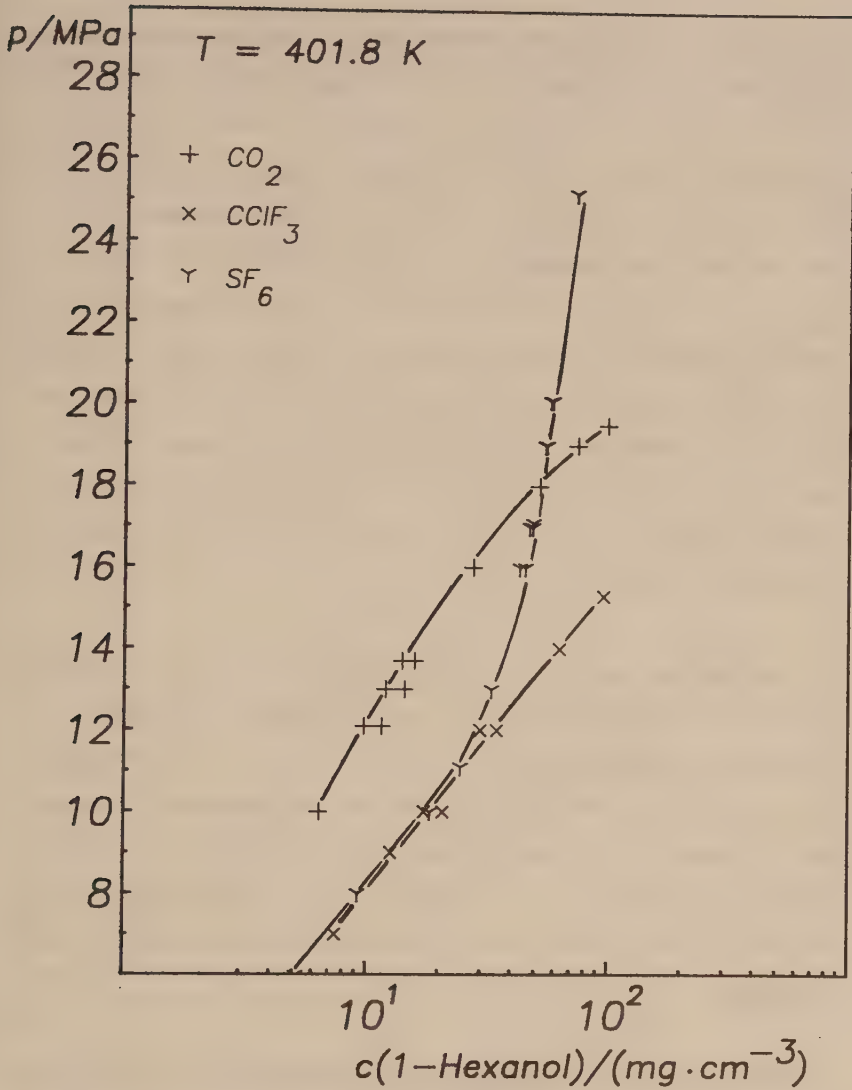


Abb. 5.3 $p(\log c(1\text{-Hexanol}))$ -Diagramm für drei Gase bei 401,8 K

Die Abb. 5.4 zeigt in einem $p(\log c)$ -Diagramm die 1-Decanolkonzentration in den drei untersuchten Gasen bei 362,9 K. Für CClF_3 und SF_6 weisen die Isothermen einen Verlauf auf, der einem Fluid-Fluid-(fl-fl)-Phasengleichgewicht entspricht. Die 1-Decanolkonzentration ändert sich somit zu höheren Drücken nur noch geringfügig. Sie liegt in CClF_3 stets höher als in SF_6 . Der Verlauf der CO_2 -Isothermen gehorcht dem Typ eines Flüssig-Gas-(lg)-Phasengleichgewichts. Daher steigt die 1-Decanolkonzentration sehr stark an. Bis 15 MPa ist die Löslichkeit von 1-Decanol in CO_2 schlechter als in den anderen Gasen. Oberhalb von 15 MPa wird sie in CO_2 besser als in SF_6 , und über 18,5 MPa ist CO_2 sogar das beste der drei untersuchten Lösungsmittelgase.

Auch bei den in der Abb. 5.5 aufgetragenen 1-Decanolkonzentrationsisothermen für 402,0 K ist ein ähnliches Verhalten zu erkennen. Während die Löslichkeit von 1-Decanol in CClF_3 immer über der in SF_6 liegt, wird das CO_2 mit ansteigendem Druck vom schlechtesten zum besten Lösungsmittel. Oberhalb von 20,2 MPa wird die Löslichkeit von 1-Decanol in CO_2 besser als in SF_6 , und bei 25 MPa erreicht die 1-Decanolkonzentration in CO_2 die in CClF_3 .

Der direkte Vergleich der drei verwendeten Gase zeigt, daß es kein Gas gibt, welches im gesamten untersuchten Temperatur- oder Druckbereich das beste oder das schlechteste Lösungsmittel ist. Wenn man nur von den einzelnen Phasengleichgewichtstypen ausgeht, liegt zunächst die Vermutung nahe, daß das CO_2

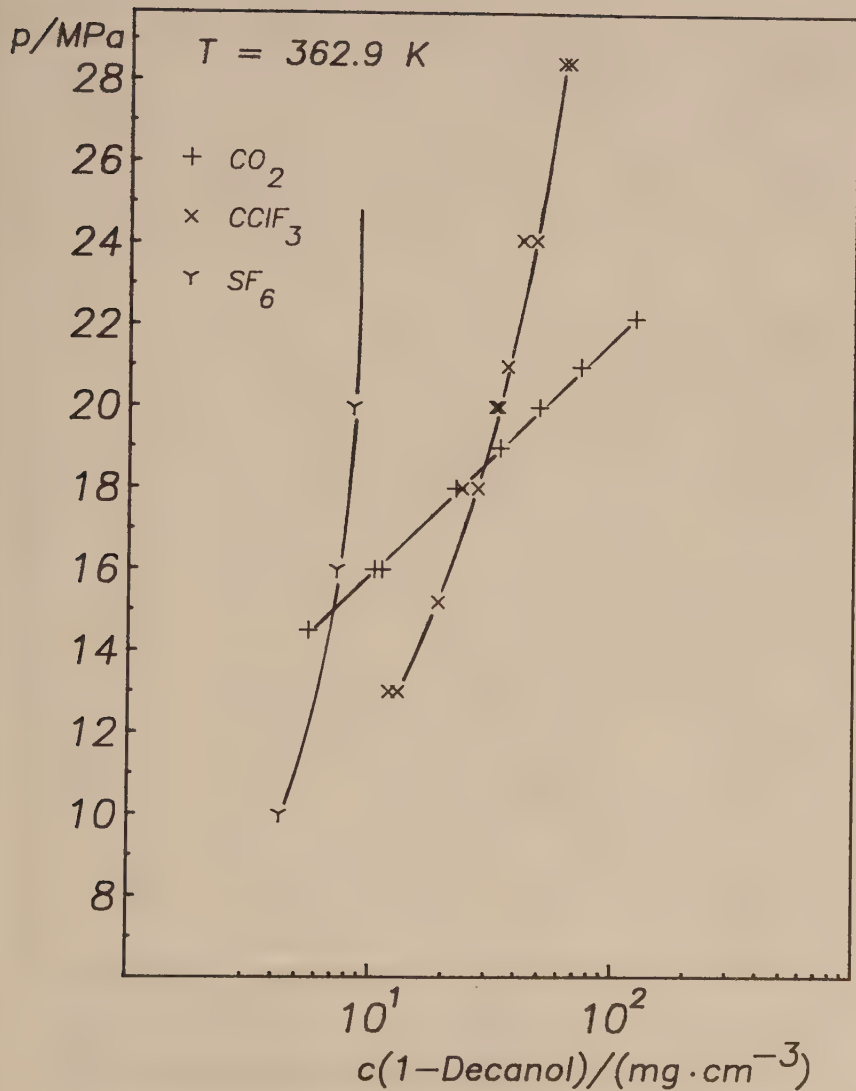


Abb. 5.4 $p(\log c(1\text{-Decanol}))$ -Diagramm für drei Gase bei 362,9 K

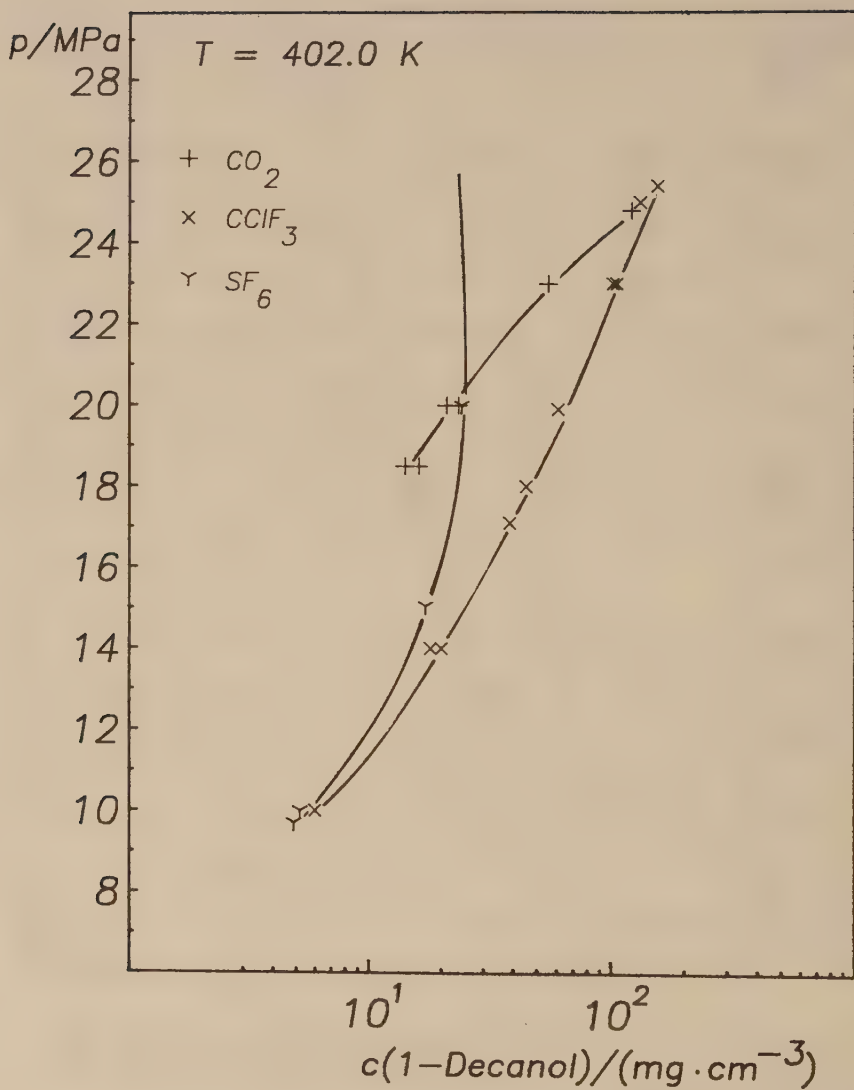


Abb. 5.5 $p(\log c(1\text{-Decanol}))$ -Diagramm für drei Gase bei 402,0 K

das beste Lösungsmittel ist, da bei allen Temperaturen Flüssig-Gas-(lg)-Phasengleichgewichte vorliegen, und daß das SF_6 das schlechteste ist, weil es nur Fluid-Fluid-(fl-fl)-Phasengleichgewichte bildet. Das CClF_3 wechselt den Phasengleichgewichtstyp im untersuchten Temperaturbereich und sollte demnach mit seinen Eigenschaften zwischen den beiden anderen Gasen liegen.

Tatsächlich besagt die Art des Phasengleichgewichtstyps zunächst nur, daß bei den CO_2 -Systemen das Einphasengebiet am besten erreichbar ist und daß es bei den SF_6 -Systemen viel schwieriger ist, völlige Mischbarkeit zu erzielen. Das bedeutet, daß die Mischbarkeit der Alkohole mit CO_2 insgesamt besser ist als mit CClF_3 oder SF_6 . Eine Aussage über die absoluten Konzentrationen der schwerflüchtigen Komponente in einzelnen Bereichen der Gasphase kann aus dem Phasengleichgewichtstyp nicht abgeleitet werden. Hierzu ist ein direkter Vergleich der Isothermen nötig, wie er in diesem Kapitel angestellt worden ist. Dabei zeigt sich, daß im Druckbereich bis 20 MPa, der von anwendungstechnischem Interesse ist, CClF_3 in größeren Bereichen das bessere Lösungsmittel ist als CO_2 . Bei Drücken unterhalb 10 MPa ist CO_2 sogar oft ein noch schlechteres Lösungsmittel als SF_6 , wobei hier jedoch berücksichtigt werden muß, daß die Alkoholkonzentration in der Gasphase in diesem Druckbereich nur noch maximal 10 mg.cm^{-3} beträgt.

In diesem Kapitel sollte gezeigt werden, wie schwierig es ist, für einen Extraktionsprozeß das beste Lösungsmittel und die optimalen Werte für Druck und Temperatur festzulegen. Bereits sehr geringe Temperatur- oder Druckänderungen können im Vergleich zu einem anderen Lösungsmittel ein sehr gutes Lösungsmittel zu einem schlechten werden lassen. Wenn man darüberhinaus bedenkt, daß u.a. auch die Selektivität, die physiologischen Wirkungen und die Kosten des Lösungsmittelgases beachtet werden müssen, wird klar, daß die Kenntnis der Phasengleichgewichte der beteiligten Stoffe unerlässlich ist, um einen Extraktionsprozeß optimal planen zu können.

5.1.2 Einfluß der Lösungsmittelgasdichte

Die Dichte des Lösungsmittelgases beeinflusst die Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente in der Gasphase sehr stark. Sie ist abhängig von Druck und Temperatur. Um einen direkten Vergleich zwischen allen sechs gemessenen Systemen zu ermöglichen, ist die Alkoholkonzentration im Gegensatz zu den bisherigen Abbildungen in mol.cm^{-3} angegeben.

Die Berechnung der Gasdichten erfolgte unter der Annahme, daß die Gasphase nur aus dem jeweiligen Gas besteht. Da außer in der Nähe des kritischen Punktes, wo der Molenbruch des Gases in der Gasphase auf etwa 0,9 absinken kann, dieser stets größer als 0,97 ist, stellt diese Annahme im überwiegenden Teil des Meßbereiches eine gute Näherung dar. Die Gasdichte ist

gegen die Alkoholkonzentration aufgetragen. Daher ist der Fehler bei gleicher Alkoholkonzentration bei allen Gasen ungefähr gleich groß, so daß die einzelnen Isothermen miteinander verglichen werden können.

Die CO_2 -Dichten wurden mit Hilfe der IUPAC-Gleichung /72/ und die CClF_3 - und SF_6 -Dichten mit der Benedict-Webb-Rubin-Zustandsgleichung /87/ berechnet. Da die BWR-Gleichung für CClF_3 nur bis 47,2 MPa und für SF_6 lediglich bis 18,6 MPa gültig ist, erfolgte eine Überprüfung der Dichten bei höheren Drücken mit der Deiters-Gleichung /88/. Die Werte beider Gleichungen stimmen bei höheren Drücken bis auf etwa 1 % überein.

Da sich die Molmassen der eingesetzten Gase stark unterscheiden, wird die Dichte der Gase in zwei unterschiedlichen Konzentrationsmaßen angegeben. Einerseits wird die Gasdichte in mol.cm^{-3} ausgedrückt, um das Lösungsvermögen im Hinblick auf die eingesetzten Stoffmengen vergleichen zu können. Außerdem wird die Gasdichte in g.cm^{-3} angegeben. Hieraus läßt sich für Anwendungen in der Fluidextraktion eine Aussage über die einzusetzenden Gasmassen ableiten, die nötig sind, um einen Stoff zu extrahieren.

Die Abb. 5.6a zeigt ein $\rho(\text{Gas})\text{-log } c(\text{Alkohol})$ -Diagramm bei 363 K. Die Gasdichte ist in mol.cm^{-3} angegeben. Es ist zu erkennen, daß die 1-Hexanolkonzentration bei gleicher Gasdichte für alle drei Gase höher liegt als die 1-Decanolkonzentration. Dies entspricht dem erwarteten Verhalten, daß die Löslichkeit mit zunehmender Kettenlänge abnimmt.

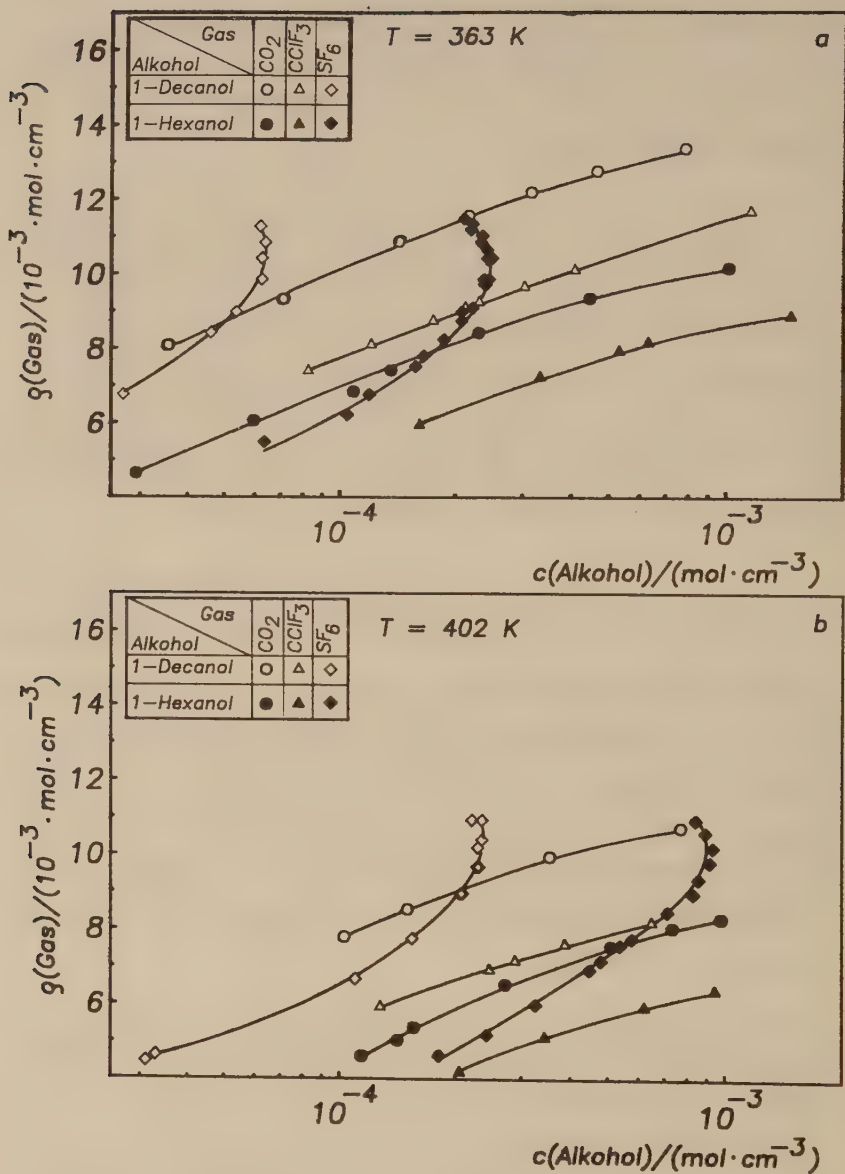


Abb. 5.6 $\rho(\text{Gas})(\log c(\text{Alkohol}))$ -Diagramm (ρ in $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$):
(a) 363 K; (b) 402 K

Bei gleicher Gasdichte liegt die Alkoholkonzentration in CClF_3 stets höher als in CO_2 und SF_6 . Dies bedeutet, daß das CClF_3 , bezogen auf ein Mol, eine bessere Lösungswirkung besitzt als die beiden anderen Gase. Die CO_2 - und die SF_6 -Isothermen schneiden sich im untersuchten Meßbereich. Während die CO_2 -Isothermen genauso wie die CClF_3 -Isothermen bei geringer Steigerung der Gasdichte eine starke Erhöhung der Alkoholkonzentrationen aufweisen, zeigen die SF_6 -Isothermen nur einen vergleichsweise geringfügigen Anstieg der Alkoholkonzentration mit steigender Gasdichte. Bei sehr hohen Gasdichten geht die Alkoholkonzentration im SF_6 sogar zurück. Die relativ gute Löslichkeit der Alkohole im SF_6 bei niedrigen Gasdichten könnte u.a. darauf zurückzuführen sein, daß das SF_6 -Molekül im Vergleich zum CO_2 -Molekül einen größeren Moleküldurchmesser aufweist.

In der Abb. 5.6b ist das $p(\text{Gas})\text{-log } c(\text{Alkohol})$ -Diagramm bei 402 K dargestellt. Die Lage der einzelnen Isothermen zueinander entspricht der in der Abb. 5.6a. Der Unterschied zwischen den beiden Abbildungen besteht darin, daß alle Isothermen zu höheren Alkoholkonzentrationen hin verschoben sind. Hieraus läßt sich eine zunehmende Alkohollöslichkeit bei konstanter Gasdichte mit steigender Temperatur erkennen. Dies bedeutet, daß das in einigen $p(\text{loc } c)$ -Diagrammen in Kapitel 4 gefundene Verhalten der abnehmenden Alkohollöslichkeit bei konstantem Druck mit steigender Temperatur darauf zurückzuführen ist, daß die Gasdichte in diesen Bereichen bei konstantem Druck mit zunehmender Temperatur stark abnimmt und somit die Zunahme der

Löslichkeit durch die Erhöhung der Temperatur aufgrund der starken Druck-Dichte-Abhängigkeit überkompensiert wird. Daher wird das Phasenverhalten in diesen Bereichen auch als lösungsmitteldichteabhängig bezeichnet.

Im Gegensatz zur Abb. 5.6 zeigt die Abb. 5.7 zwei $p(\text{Gas})$ - $\log c(\text{Alkohol})$ -Diagramme, bei denen die Gasdichte in g.cm^{-3} aufgetragen ist. Genauso wie in Abb. 5.6 ist auch hier zu erkennen, daß die Isothermen bei 402 K (Abb. 5.7b) bei höheren Konzentrationen liegen als die bei 363 K (Abb. 5.7a). Auffallend ist, daß sich die Isothermen eines Alkohols nicht schneiden. Außerdem hat sich die Lage der einzelnen Isothermen zueinander gegenüber der Abb. 5.6 verändert. In den Abb. 5.7a und 5.7b ist die Alkohollöslichkeit bezogen auf die Gasdichte in CO_2 größer als in CClF_3 und diese wiederum liegt über der in SF_6 . Um eine bestimmte Menge eines Alkohols zu lösen, muß somit beim CO_2 die geringste Gasmasse eingesetzt werden.

Aus der Abb. 5.7 läßt sich zusätzlich das Auftreten barotroper Erscheinungen abschätzen. Die Dichte der Alkohole ändert sich mit Druck und Temperatur langsamer als die Gasdichten. In der Tabelle 5.1 sind die Dichten von 1-Hexanol und 1-Decanol bei 1 atm zwischen 20 und 130°C zusammengestellt /89/.

Für das 1-Hexanol werden von Danforth /90/ Dichten unter Druck angegeben. Danach beträgt die Dichte bei 75°C und 1 atm $0,784 \text{ g.cm}^{-3}$, bei 500 atm $0,812 \text{ g.cm}^{-3}$ und bei 1000 atm $0,837 \text{ g.cm}^{-3}$.

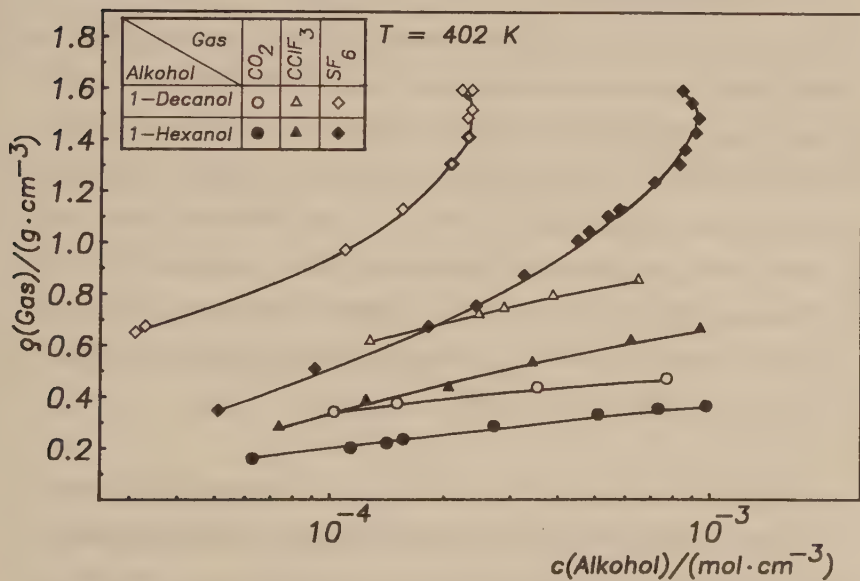
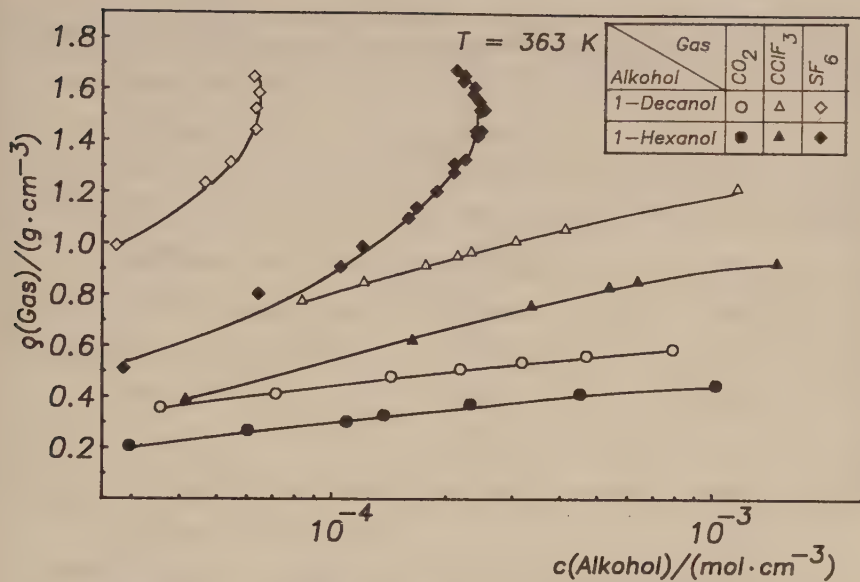


Abb. 5.7 $\rho(\text{Gas})(\log c(\text{Alkohol}))$ -Diagramm (ρ in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$):
(a) 363 K; (b) 402 K

Tabelle 5.1 Dichten von 1-Hexanol und 1-Decanol bei 1 atm /89/

$\frac{T}{^{\circ}\text{C}}$	$\frac{\rho(1\text{-Hexanol})}{\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}}$	$\frac{\rho(1\text{-Decanol})}{\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}}$
20	0,8196	0,8300
50	0,7970	0,8093
70	0,7816	0,7947
90	0,7660	0,7793
110	0,7501	0,762
130	0,734	0,747

Bei den CO_2 -Isothermen wird das Gebiet völliger Mischbarkeit bei Gasdichten erreicht, die noch weit unter den Dichten der reinen Alkohole liegen. Daher kann die Dichte der Gasphase innerhalb des Zweiphasengebietes nicht die Dichte der flüssigen Phase übersteigen. Die CClF_3 -Dichten hingegen werden im untersuchten Druckbereich größer als die Alkoholdichten, während die SF_6 -Dichten fast immer über diesen liegen. Hierdurch läßt sich das Auftreten der barotropen Effekte bei sehr niedrigen Drücken in den SF_6 -Systemen und bei höheren Drücken in den CClF_3 - Systemen erklären.

Außerdem liefert die Abb. 5.7 eine Erklärungsmöglichkeit für den Rückgang der Alkoholkonzentration bei höheren Drücken. Die reduzierte SF_6 -Dichte (ρ/ρ_c), die zu höheren Drücken hin größer als zwei wird, führt dazu, daß die Gesamtdichten der fluiden Phase in den SF_6 -Systemen allein durch die SF_6 -Mole-

küle so groß wird, daß hierdurch das freie Volumen zwischen den Molekülen soweit verringert wird, daß ein Teil der Alkoholmoleküle aus der Gasphase herausgedrängt werden könnte und sich daraus eine rückläufige Alkohollöslichkeit bei höheren Drücken erklären ließe /91/. Darüberhinaus könnte sich der Rückgang der Alkoholkonzentration auch dadurch erklären lassen, daß mit steigendem Druck die 1-2-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ungünstiger werden.

5.1.3 Vergleich der Löslichkeit von Alkanolen und Alkanen in überkritischen Gasen

Während die Phasendiagramme der homologen Alkane in verschiedenen Gasen teilweise bis zum Octacosan bzw. Squalan untersucht worden sind, liegen für die entsprechenden Alkanole bisher nur vergleichsweise wenig Daten vor. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Alkoholsysteme füllen einige Lücken im Bereich mittlerer Kettenlänge. In den Tabellen 5.2 und 5.3 sind verschiedene ausgewählte Alkan- und Alkanolsysteme mittlerer Kettenlänge zusammengestellt, von denen einige im folgenden miteinander verglichen werden.

Überblicke über weitere gemessene Systeme mit CO_2 und CHF_3 finden sich bei Schneider /16-19/. Weitere CClF_3 -Systeme werden von Chappellear und Elgin /105/ diskutiert. Das System $\text{CO}_2 + \text{CClF}_3$ ist von Zeininger gemessen worden /106/. Zahlreiche Systeme mit verschiedenen überkritischen Gasen sind von

Tabelle 5.2 Ausgewählte Phasengleichgewichte mit einem Alkan als schwerflüchtiger Komponente				
	CO ₂	CClF ₃	CHF ₃	SF ₆
Dodecan	Hottovy /92/	---	---	---
Undecan	---	---	---	Matzik /93/,/94/
Decan	Reamer/ Sage /95/ Sebastian /96/ Swaid /55/,/56/	diese Arbeit Abb. 5.9 ---	Wirths /97/,/98/ ---	--- ---
Nonan	---	---	---	Matzik /93/,/94/
Octan	Schneider /99/	---	---	---
Heptan	Kalra /100/	---	---	Matzik /93/,/94/
Hexan	Ohyaki /101/ Li, Dillard Robinson /102/	---	Wirths /97/,/98/	---

Tabelle 5.3 Ausgewählte Phasengleichgewichte mit einem Alkanol
als schwerflüchtiger Komponente

	CO ₂	CClF ₃	CHF ₃	SF ₆
1-Dodecanol	—— Katzenski-Ohling —— /103/			---
1-Decanol	diese Arbeit Abb. 4.4	diese Arbeit Abb. 4.8	---	diese Arbeit Abb. 4.12
2-Octanol	Alwani /104/	---	---	---
1-Hexanol	diese Arbeit Abb. 4.2	diese Arbeit Abb. 4.6	---	diese Arbeit Abb. 4.10
2-Hexanol	Alwani /104/	---	---	---

G. Brunner /107/ untersucht worden. Methanolsysteme mit verschiedenen Gasen werden von E. Brunner vorgestellt /108/. Löslichkeitsdaten verschiedener Gase (u.a. CO₂, CF₄ und SF₆) in Octan, Decan, 1-Octanol und 1-Decanol bei Normaldruck werden von Wilcock, Battino, Danforth und Wilhelm angegeben /109/.

Da außer den eigenen Messungen nur die Daten von Swaid für das System Decan + CO₂ die Zusammensetzung in Konzentrations-einheiten angeben, während alle anderen Arbeiten die Molen-brüche der koexistierenden Phasen liefern, ist lediglich ein halbquantitativer Vergleich zwischen den einzelnen Systemen möglich. Die Unterschiede zwischen Auftragungen gegen die Konzentration und solchen gegen den Molenbruch sind ausführlich in Kapitel 1.1 beschrieben worden.

Die molekularen Parameter der vier ausgewählten Gase unterscheiden sich deutlich voneinander. Das unpolare CO_2 ist linear aufgebaut. Außerdem ist es relativ klein und kann sich leichter in der flüssigen Phase lösen. Da eine gute Löslichkeit des Gases in der flüssigen Phase in der Regel auch eine gute Löslichkeit der schwerflüchtigen Komponente in der Gasphase zur Folge hat /3/, wird es plausibel, daß im Vergleich zu den anderen Gasen das Kohlendioxid ein gutes Lösungsvermögen aufweist.

Die Frigene CClF_3 und CHF_3 sind beide polar. Sie unterscheiden sich in einigen physikalischen Größen, wie z.B. Dipolmoment, Polarisierbarkeit und Ionisierungsenergie. Die hieraus resultierenden unterschiedlichen Lösungseigenschaften sind von Katzenski-Ohling ausführlich diskutiert worden /103/. Zusätzlich ist zu beachten, daß das CHF_3 in der Lage ist, Selbstassoziate sowie gemischte Assoziate mit anderen assoziierenden Substanzen zu bilden. Die Assoziate entstehen über Wasserstoffbrückenbindungen. Das Bestreben des Trifluormethans zur Selbstassoziatbildung ist bereits von Wirths /97/, /98/ als Erklärung für die im Vergleich zum CF_4 bei tiefen Temperaturen schlechtere Lösungswirkung des Trifluormethans herangezogen worden. Da bei den Alkoholsystemen zusätzlich die Möglichkeit der Bildung gemischter Assoziate besteht, ist die Interpretation der Löslichkeit der Alkohole in CHF_3 besonders schwierig. Gefunden wurde, daß die Löslichkeit der Alkohole in CClF_3 deutlich über der in CHF_3 liegt /103/. Leider ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich gewesen, Untersuchungen an CHF_3 -Sy-

stemem durchzuführen. Das CHF_3 besitzt ein, durch das Proton hervorgerufenen, sehr bandenreiches Spektrum im Nahinfrarotbereich, welches die quantitative Auswertung der Alkoholbanden verhindert.

Das SF_6 ist wie das CO_2 unpolar. Dennoch unterscheidet es sich in seiner Lösungswirkung von diesem sehr stark. Dies ist darauf zurückzuführen, daß fluoridierte Lösungsmittel im allgemeinen ungünstige 1-2-Wechselwirkungen aufzeigen. Eine quantitative Betrachtung der Lösungswirkung der untersuchten Gase wird in Kapitel 6 basierend auf den Reinstoffparametern der Deiters-Gleichung (Tabelle 6.3b) durchgeführt. Die Besonderheiten des Mischungsverhaltens von Systemen, die Fluorkohlenwasserstoffe enthalten, werden von Scott /110/, /111/ und Swinton /112/ diskutiert.

Ein Vergleich der Löslichkeit von Decan und 1-Decanol in CO_2 , CClF_3 und SF_6 zeigt, daß das Decan in jedem Gas besser gelöst wird. In der Abb. 5.8 ist das Phasendiagramm des Systems Decan + CO_2 nach Messungen von Swaid /55/, /56/ dargestellt. Die einzelnen Isothermen liegen um etwa 7-9 MPa unter den in der Abb. 4.4 für das System 1-Decanol + CO_2 gezeigten. Die Abb. 5.9 gibt das System Decan + CClF_3 wieder. Für 343,1 und 382,4 K ergeben sich Flüssig-Gas-(lg)-Phasengleichgewichte, deren obere kritische Punkte bei etwa 7 bzw. 9,5 MPa liegen. Das System 1-Decanol + CClF_3 hingegen weist in diesem Temperaturbereich Fluid-Fluid-(fl-fl)-Phasengleichgewichte auf. Untersuchungen für das System Decan + SF_6 liegen nicht

vor. Messungen am System Undecan + SF_6 von Matzik /93/,/94/ zeigen, daß oberhalb 350 K Flüssig-Gas-(lg)-Phasengleichgewichte auftreten. Dagegen erscheinen im System 1-Decanol + SF_6 (Abb. 4.12) im untersuchten Meßbereich bis 401,9 K Fluid-Fluid-(fl-fl)-Phasengleichgewichte.

Betrachtet man die Systeme Decan + CO_2 (Abb. 5.8), 1-Decanol + CO_2 (Abb. 4.4), Decan + CClF_3 (Abb. 5.9) und 1-Decanol + CClF_3 (Abb. 4.8), so fällt auf, daß einerseits das CO_2 insgesamt das bessere Lösungsmittel für das 1-Decanol ist, aber daß andererseits das CClF_3 das Decan besser löst. Diese Umkehr des Lösungsverhaltens zwischen CO_2 und CClF_3 ist ebenfalls von Braun und Schmidt bei Untersuchungen zur Trennung von Harzen und Wachsen gefunden worden /113/.

Die Ergebnisse von Alwani /104/ und Katzenski-Ohling /103/ sowie die eigenen Messungen zeigen, daß bei der homologen Alkoholreihe wie bei den Alkanen /13/ bei gleichem Lösungsmittelgas die Löslichkeit mit steigender Kettenlänge abnimmt.

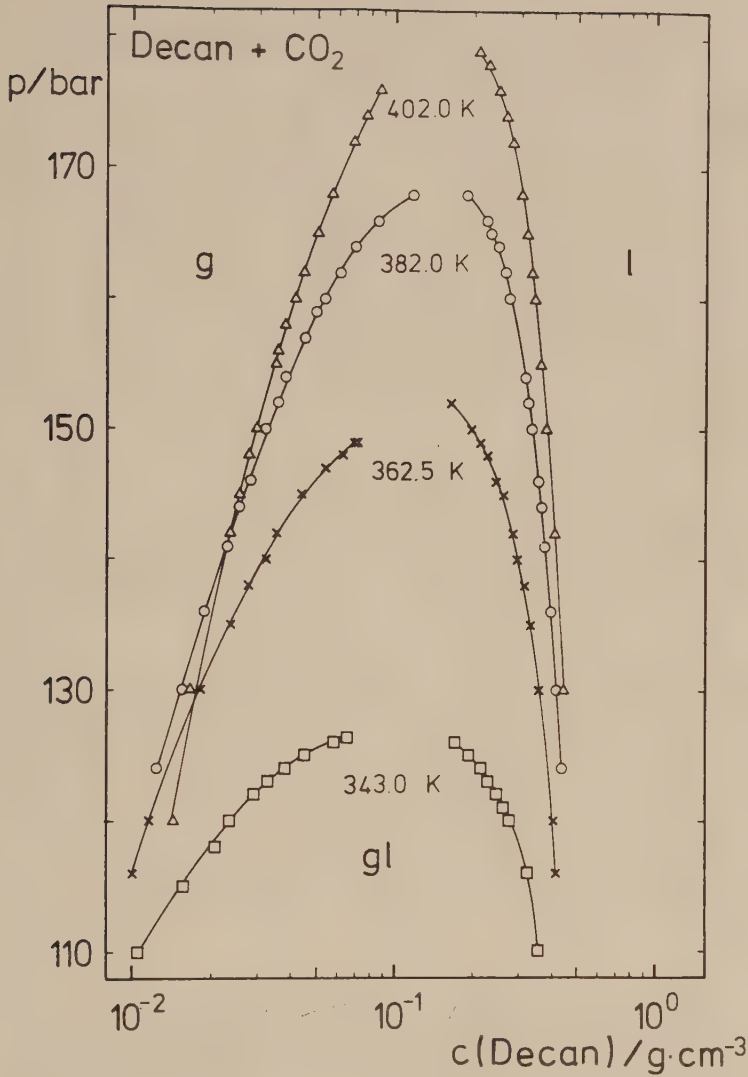


Abb. 5.8 p(log c)-Diagramm für das System Decan + CO₂
nach Swaid /55/, /56/

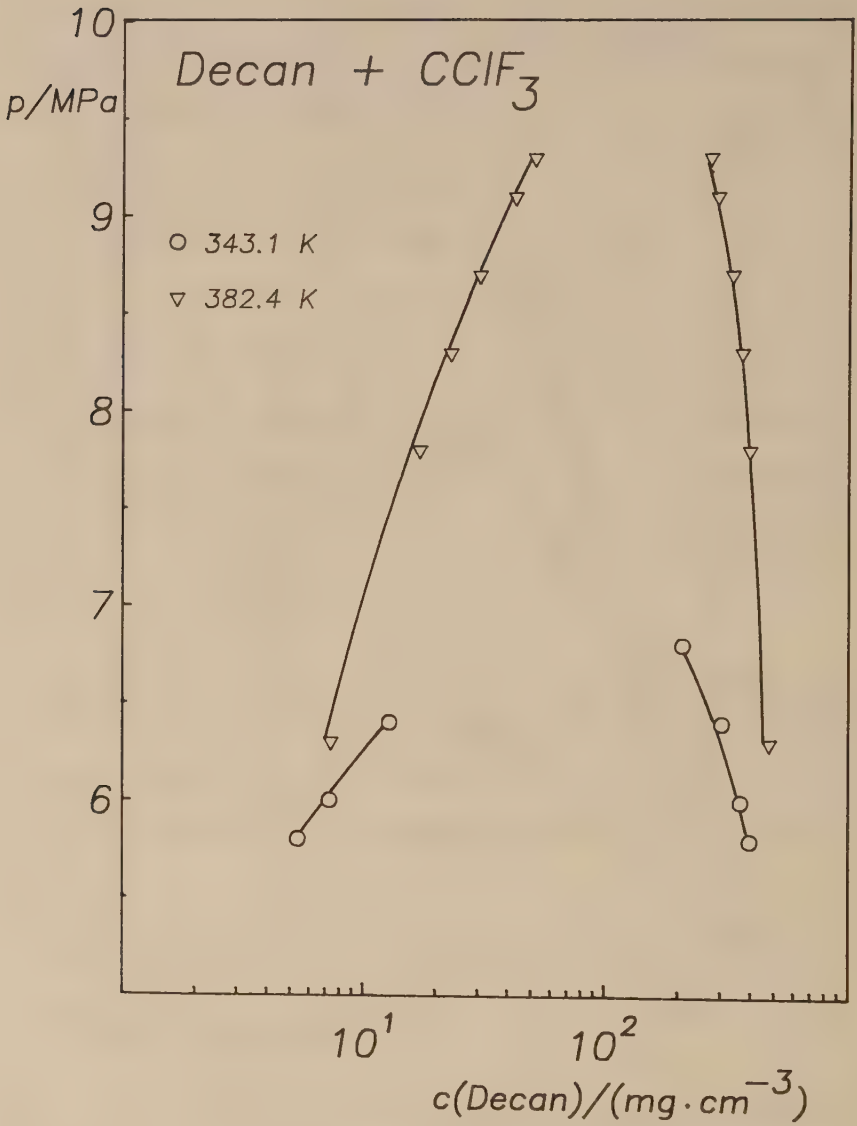


Abb. 5.9 $p(\log c)$ -Diagramm für das System Decan + CClF_3

5.2 Assoziationsverhalten der Alkohole

Das Assoziationsverhalten der Alkohole wird durch verschiedene Parameter bestimmt. Der bekannteste Einfluß ist die Temperaturabhängigkeit des Assoziationsgrades. Die Assoziation nimmt mit steigender Temperatur ab. Durch eine Temperaturänderung kann der Assoziationsgrad am einfachsten verändert werden. Weitere Parameter, die die Assoziation beeinflussen, werden in den folgenden Kapiteln diskutiert.

5.2.1 Einfluß der Gasdichte auf den Assoziationsgrad der Alkohole

Die Gasdichte ändert sich im untersuchten Meßbereich sehr stark, so daß eine Beeinflussung des Assoziationsgrades zu erwarten ist. In den Abb. 5.10 bis 5.12 werden verschiedene Beispielspektren unterschiedlicher Systeme gezeigt. Es werden jeweils zwei oder drei O-H-Spektren gleicher Alkoholkonzentration und gleicher Temperatur jedoch unterschiedlicher Gasdichte verglichen.

In der Abb. 5.10 sind die Spektren zweier Messungen des Systems 1-Decanol + CO₂ bei 382,5 K und einer Alkoholkonzentration von 85 mg.cm⁻³ aufgetragen. Die CO₂-Dichte der gepunkteten Kurve liegt um ca. 50 % über der durchgezogenen. Die Erhöhung der CO₂-Dichte ist gut an dem kleinen Peak bei 1440 nm zu erkennen. Die Monomerenkonzentration des 1-Decanols steigt in diesem Fall um 6 %.

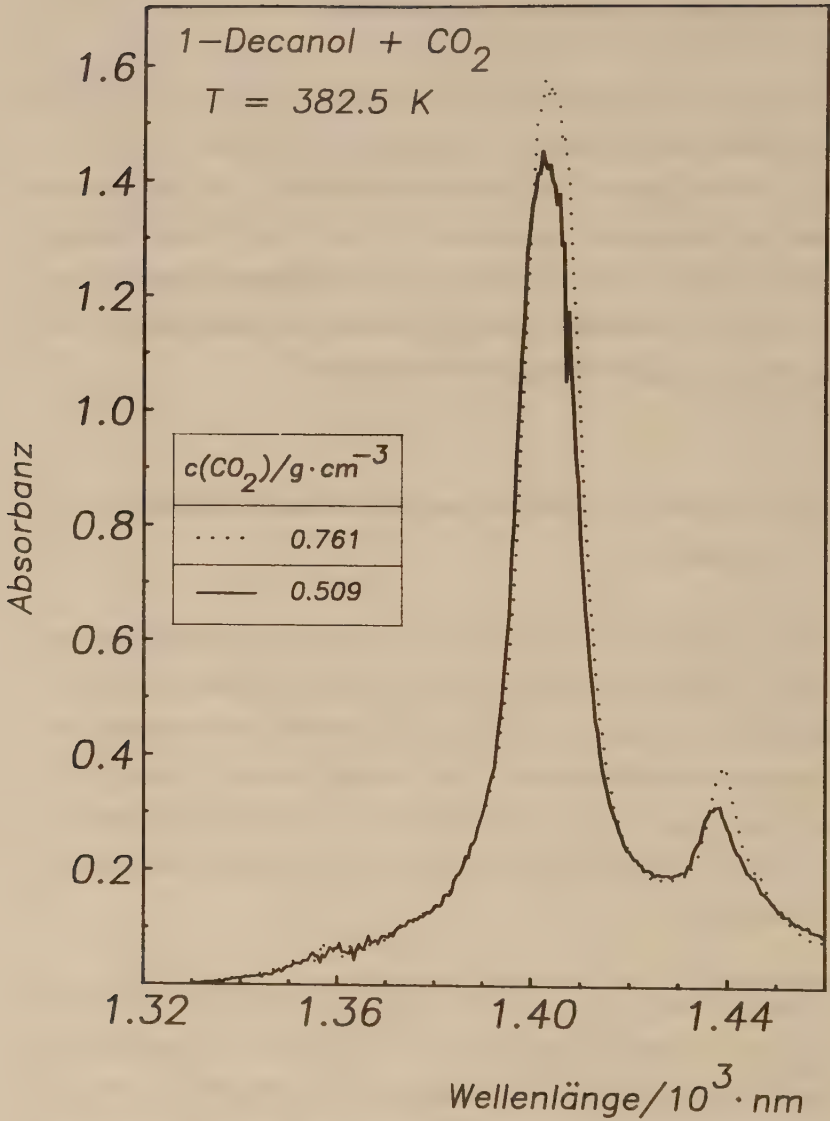


Abb. 5.10 Monomere O-H-Banden des Systems 1-Decanol + CO₂ bei zwei verschiedenen Gasdichten

Bei beiden Spektren ist keine Korrektur der Gerüstschwingung vorgenommen worden, da bei gleicher Alkoholkonzentration der Gerüstschwingungsanteil identisch ist. Daher fallen beide Kurven zu niedrigerer Wellenlänge hin zusammen. Aus der Tatsache, daß auch im Bereich des Minimums bei 1425 nm beide Kurven zusammenlaufen, kann geschlossen werden, daß selbst bei sehr hohen CO_2 -Dichten, wie z.B. $0,76 \text{ g.cm}^{-3}$, eine Überlappung der C-O-Bande mit der Monomerenbande des Alkohols bis in den Maximumsbereich hinein nicht auftritt. Diese Erkenntnis ist ein weiterer Hinweis für die Richtigkeit der in Kap. 3.2.3.2. beschriebenen Auswertung der Monomerenbande.

Ein Beispiel des Systems 1-Hexanol + CO_2 bei 401,8 K und einer Hexanolkonzentration von 52 mg.cm^{-3} zeigt die Abb. 5.11. Der Unterschied in der CO_2 -Dichte zwischen den beiden Spektren beträgt 114 %; dies ist wiederum auch an der Vergrößerung des C-O-Peaks zu erkennen. Die 1-Hexanolmonomerenkonzentration steigt um 15 %. Auch hier ist zu sehen, daß im Gerüstschwingungsbereich beide Kurven identisch sind und daß sich C-O- und O-H-Monomerenbande nicht überlappen.

Als drittes Beispiel werden in der Abb. 5.12 drei Spektren des Systems 1-Hexanol + CClF_3 bei 401,8 K und einer 1-Hexanolkonzentration von 60 mg.cm^{-3} gezeigt. Die Frigendichte wird um 84 % erhöht, wodurch die Monomerenkonzentration des Alkohols um 10 % ansteigt.

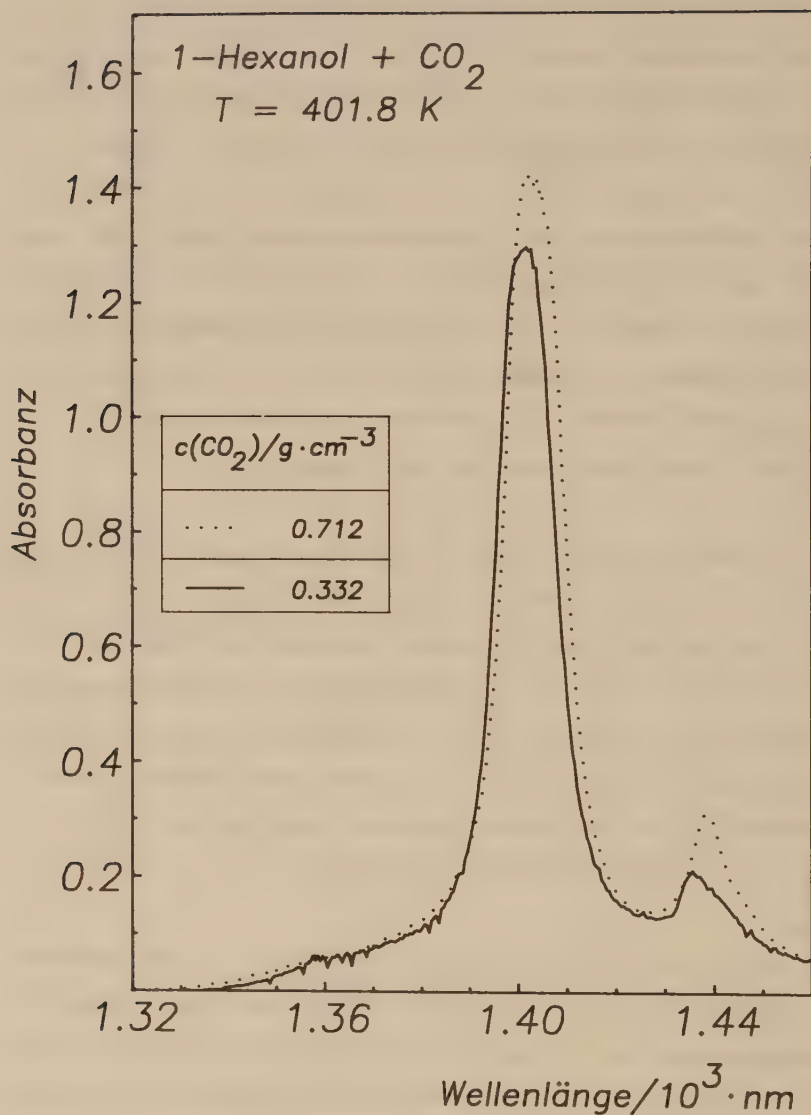


Abb. 5.11 Monomere O-H-Banden des Systems 1-Hexanol + CO₂ bei zwei verschiedenen Gasdichten

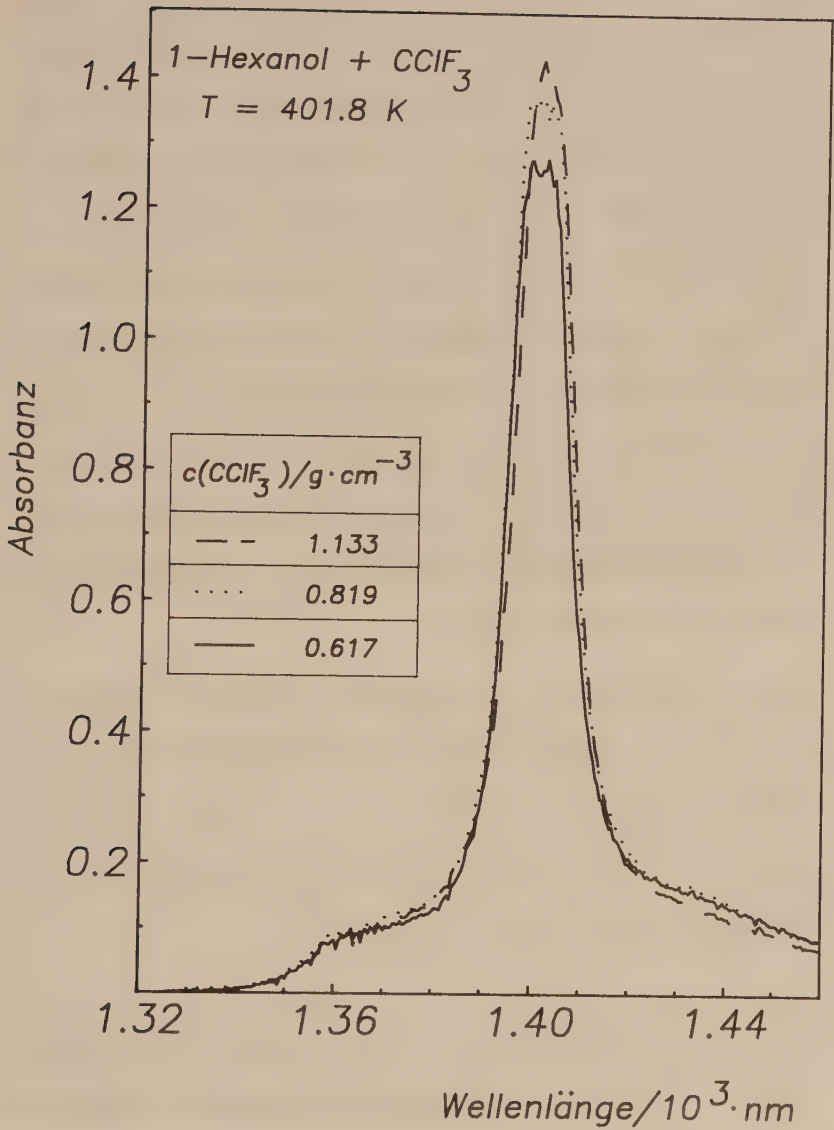


Abb. 5.12 Monomere O-H-Bande des Systems 1-Hexanol + CClF_3 bei drei verschiedenen Gasdichten

Allgemein ist festzustellen, daß der Monomerenpeak der O-H-Bande des Alkohols bei konstanter Temperatur und Alkoholkonzentration mit steigender Lösungsmitteldichte größer wird, was bedeutet, daß der Assoziationsgrad abnimmt. Dieser Effekt ist in beiden Alkoholen, bei allen gemessenen Temperaturen und in allen Konzentrationsbereichen festzustellen. Durch dieses Ergebnis wird in verallgemeinerter Form die Aussage von Huyskens und Haulait-Pirson /52/ bestätigt, nach der der Assoziationsgrad eines Alkohols zurückgeht, wenn entweder die Kohlenstoffkette verlängert oder eine andere inerte Substanz zugesetzt wird. In beiden Fällen wird die Wahrscheinlichkeit geringer, daß sich innerhalb eines bestimmten Volumens der Lösung zwei O-H-Gruppen treffen, und somit verringert sich die Wahrscheinlichkeit der Assoziatbildung.

Huyskens diskutiert lediglich das Verhalten bei Normaldruck. Er stellt fest, daß bei einer Kettenverlängerung oder Zugabe einer zweiten Substanz das Volumen, in welchem eine O-H-Gruppe enthalten ist, größer wird. Daß hieraus eine Abnahme der Wahrscheinlichkeit der Assoziatbildung folgt, ist anschaulich zu verstehen.

Untersuchungen unter Druck liefern einen weiteren variierbaren Parameter. Es besteht die Möglichkeit, das Volumen, in welchem eine O-H-Gruppe enthalten ist, konstant zu halten und gleichzeitig eine zweite Substanz in unterschiedlicher Konzentration zuzusetzen. Bei der Diskussion dieser Messungen müssen verschiedene Einflüsse berücksichtigt werden, um das

Assoziationsverhalten richtig abschätzen zu können. Einerseits vermindert auch in diesem Fall die Zugabe einer zweiten Substanz die Wahrscheinlichkeit, daß sich zwei O-H-Gruppen treffen; andererseits werden die Moleküle wegen des konstant gehaltenen Volumens stärker aneinandergedrückt. Da nach Josefiak /114/, /115/ mit der Bildung einer O-H-Brücke ein negatives Reaktionsvolumen verbunden ist, wäre aus sterischen Gründen eine Zunahme der Assoziation zu erwarten. Die Untersuchungen von Josefiak sagen jedoch weiter aus, daß ein merklicher Einfluß des Druckes auf die Assoziation erst bei einer Druckerhöhung von 100 - 200 MPa zu erwarten ist. Daher sollte dieser Effekt im Druckbereich, der im Rahmen dieser Arbeit untersucht worden ist, nicht bemerkbar sein; dies wird durch die Messungen bestätigt.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß aufgrund der gezeigten Beispiele die Aussage von Huyskens in der folgenden Form verallgemeinert werden kann. Eine Kettenverlängerung eines Alkohols in einer homologen Reihe oder die Zugabe einer weiteren Substanz zu einem Alkohol führen sowohl bei konstantem als auch bei vergrößertem Volumen, in welchem eine O-H-Gruppe enthalten ist, zu einer Abnahme der Assoziation. Dies gilt nicht nur für Substanzen, die in Bezug auf die Assoziatbildung inert sind, sondern auch für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Lösungsmittelgase.

5.2.2 Einfluß des Lösungsmittelgases auf den Assoziationsgrad in der flüssigen Phase

In den Abb. 4.1a und 4.1b ist bereits gezeigt worden, daß der Assoziationsgrad der Alkohole in der Gasphase sehr stark vom Lösungsmittelgas abhängt. In den Abb. 5.13a und 5.13b sind die scheinbaren integrierten molaren Absorptionskoeffizienten $B^{\lambda*}/M$ der Summe aus beiden Konformerenpeaks gegen die Alkoholgesamt-konzentration in der flüssigen Phase aufgetragen.

Die Abb. 5.13a zeigt alle gemessenen Isothermen der 1-Decanolssysteme. Die Konzentrationsbereiche der Isothermen gleicher Temperatur überschneiden sich nicht. Dies ist einerseits darauf zurückzuführen, daß für die flüssige Phase im System 1-Decanol + CClF_3 wegen der auftretenden Barotropie nur sehr wenige Meßpunkte bei niedrigen Drücken und demzufolge hohen 1-Decanolkonzentrationen vorliegen. Andererseits ist die 1-Decanolkonzentration in der flüssigen Phase des Systems 1-Decanol + CO_2 geringer als im System 1-Decanol + CClF_3 , weil sich das CO_2 besser als CClF_3 im 1-Decanol löst. Eine Extrapolation der CO_2 -Isothermen zu höheren 1-Decanolkonzentrationen zeigt, daß die entsprechenden CClF_3 -Isothermen bei niedrigeren $B^{\lambda*}/M$ -Werten liegen.

Deutlicher wird dieses Verhalten in der Abb. 5.13b. Hier sind die Isothermen der 1-Hexanolkonzentration aufgetragen. Die Alkoholkonzentrationsbereiche der CO_2 - und der CClF_3 -Isothermen überlappen sich. Die beiden Isothermen des Systems

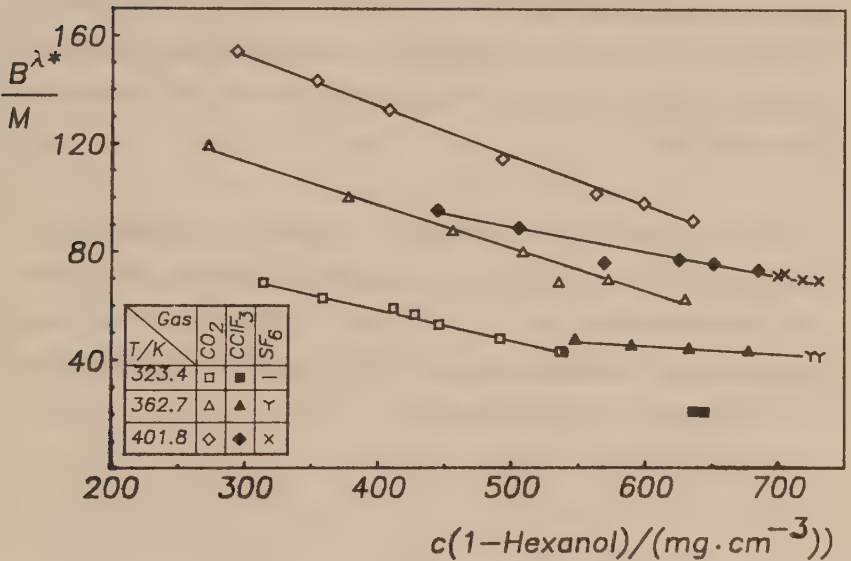
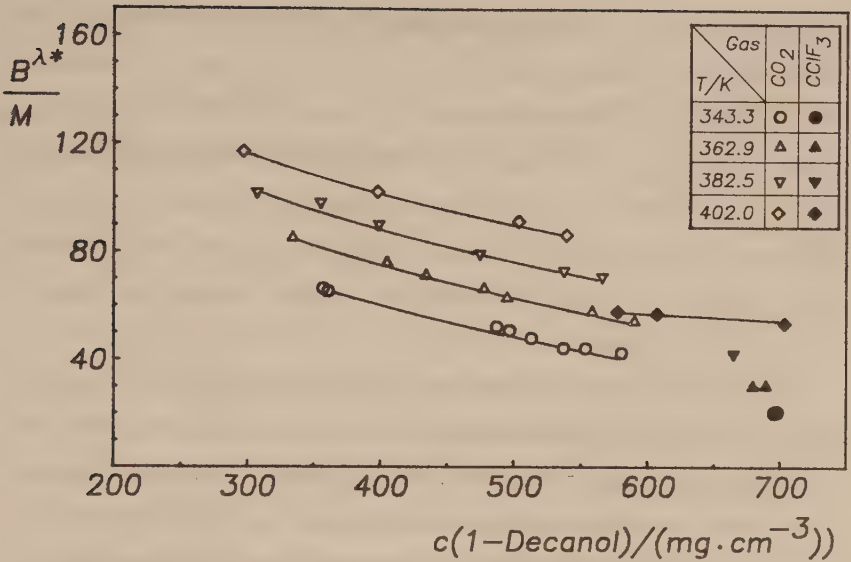


Abb. 5.13 Abhängigkeit des integrierten molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren O-H-Bande von der Alkoholkonzentration in der flüssigen Phase:
(a) 1-Decanol; (b) 1-Hexanol

1-Hexanol + SF_6 weisen gegenüber denen der anderen Systeme eine höhere 1-Hexanolkonzentration auf. Es ist zu erkennen, daß die CClF_3 -Isothermen immer niedrigere B^{λ^*}/M -Werte aufweisen als die CO_2 -Isothermen. Die Punkte der beiden SF_6 -Isothermen liegen genau auf den extrapolierten Isothermen des CClF_3 -Systems. Dies bedeutet, daß der Assoziationsgrad der Alkohole von CClF_3 und SF_6 in gleicher Weise beeinflußt wird.

Da in der flüssigen Phase mit steigender Alkoholkonzentration und daher fallendem Druck die Gaslöslichkeit abnimmt, ist zu erwarten, daß der Einfluß der Lösungsmittelgase auf die Assoziation zurückgeht und sich die Isothermen gleicher Temperatur der verschiedenen Systeme einander nähern. Dies wird in der Abb. 5.13b bestätigt. Die CO_2 -Isothermen fallen steiler ab als die Isothermen der beiden anderen Systeme und nähern sich an diese an.

Die Beispiele in der Abb. 5.13 zeigen, daß selbst in der flüssigen Phase die Assoziation in den fluorierten Lösungsmitteln merklich über der in CO_2 liegt. Das bedeutet, daß schon eine geringe Gaslöslichkeit ausreicht, um den Assoziationsgrad der Alkohole zu beeinflussen.

5.2.3 Monomerenanteil der Alkoholmoleküle

Die Größe γ gibt nach Gleichung 5.1 den Anteil der nicht assoziierten Hydroxylgruppen an.

$$\gamma = \frac{c_m}{c} \quad (5.1)$$

Hier ist

c_m : Monomerenkonzentration des Alkohols

c : Gesamtkonzentration des Alkohols

In der Abb. 5.14a ist γ als Funktion der 1-Decanolkonzentration für das System 1-Decanol + CO_2 aufgetragen. Es ist zu erkennen, daß γ im Bereich der Konzentrationen der Gasphase ($< 150 \text{ mg.cm}^{-3}$) stärker mit zunehmender Konzentration zurückgeht als bei solchen der flüssigen Phase ($> 250 \text{ mg.cm}^{-3}$). γ nimmt bei 402,0 K in der Gasphase bis auf 0,72 und bei 343,3 K bis auf 0,55 ab. Das bedeutet, daß bei 343,3 K und einer 1-Decanolkonzentration von 140 mg.cm^{-3} fast die Hälfte der 1-Decanolmoleküle in der Gasphase assoziiert vorliegen. In der flüssigen Phase sinkt γ auf einen Wert von 0,24.

Die Abb. 5.14b zeigt die entsprechende Auftragung für das System 1-Decanol + CClF_3 . Auffällig ist der im Vergleich zum System 1-Decanol + CO_2 deutlich stärkere Rückgang von γ mit steigender 1-Decanolkonzentration. Bei 343,3 K und einer 1-Decanolkonzentration von 70 mg.cm^{-3} ist der Anteil der nicht assoziierten Hydroxylgruppen bereits auf 40 % zurückgegangen. In der flüssigen Phase liegt der größte Wert für γ lediglich bei 0,32 für 402,0 K und vermindert sich bis auf 0,11 bei 343,3 K.

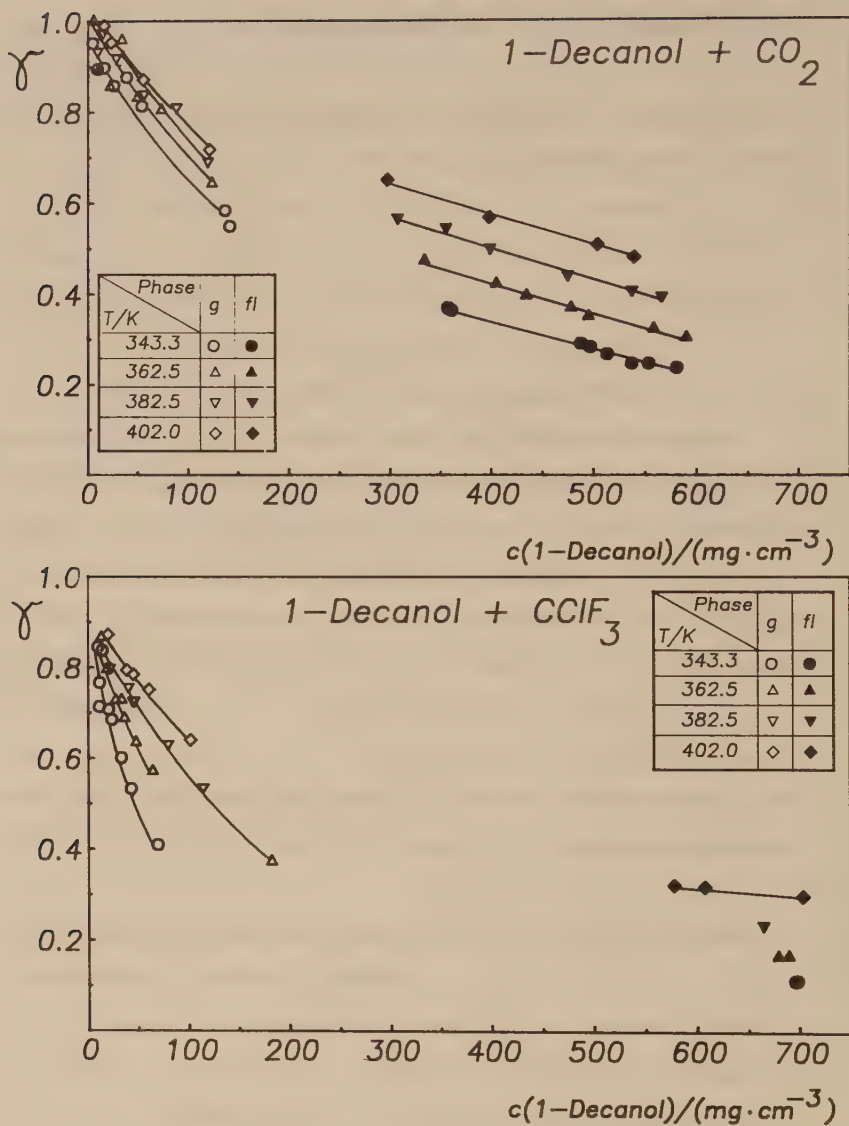


Abb. 5.14 $\gamma(c(1\text{-Decanol}))$ -Diagramme für die 1-Decanolssysteme:
(a) CO₂; (b) CClF₃

In der Abb. 5.15a sind in einem $\gamma(c(1\text{-Hexanol}))$ -Diagramm vier Isothermen des Systems 1-Hexanol + CO_2 aufgetragen. Auch hier ist die Abnahme von γ mit steigender 1-Hexanolkonzentration bei geringen Konzentrationen am größten. Im Vergleich zum System 1-Decanol + CO_2 (Abb. 5.14a) ist der Abfall der Isothermen steiler.

Die Abb. 5.15b gibt die Isothermen des Systems 1-Hexanol + CClF_3 wieder. Der Verlauf der Isothermen führt noch schneller zu niedrigeren γ -Werten als im System 1-Decanol + CClF_3 (Abb. 5.15b). Bei 401,8 K und einer 1-Hexanolkonzentration von 600 mg.cm^{-3} ist $\gamma = 0,27$ gegenüber 0,32 im System 1-Decanol + CClF_3 . Besonders stark ist der Abfall von γ bei 323,4 K. Hier liegen schon bei einer 1-Hexanolkonzentration von 100 mg.cm^{-3} nur noch 17 % des 1-Hexanols nicht assoziiert vor. Dieser Wert sinkt bei einer Konzentration von 640 mg.cm^{-3} auf unter 7 %.

Abschließend sind in der Abb. 5.15c die Isothermen des Systems 1-Hexanol + SF_6 dargestellt. Wegen der geringen gegenseitigen Mischbarkeit können in der Gasphase nur sehr kleine und in der flüssigen Phase lediglich relativ hohe 1-Hexanolkonzentrationen vermessen werden. Vergleicht man die γ -Werte mit denen des Systems 1-Hexanol + CClF_3 , so ergibt sich eine gute Übereinstimmung.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die stärkste Abnahme der freien Hydroxylgruppen im Alkoholkonzentrationsbereich unter 100 mg.cm^{-3} eintritt. Die γ -Werte der jeweiligen CClF_3 -

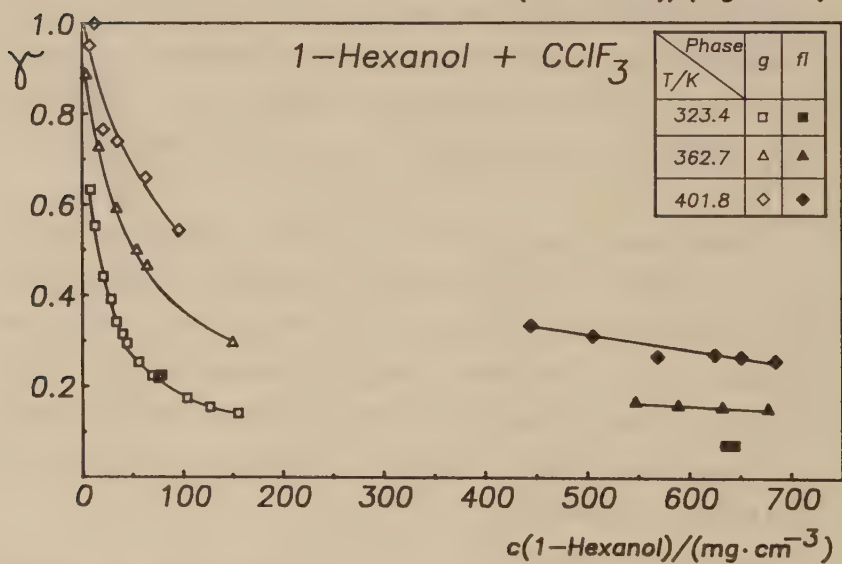
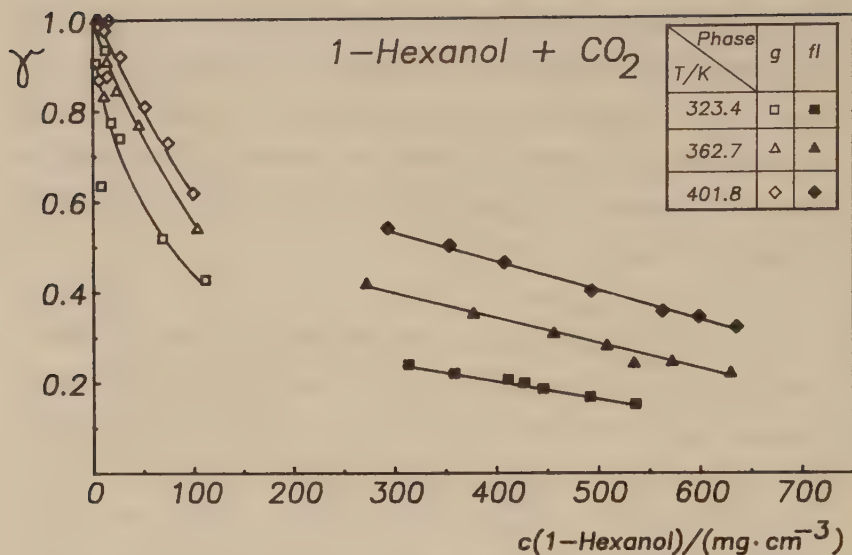


Abb. 5.15 $\gamma(c(1\text{-Hexanol}))$ -Diagramme für die 1-Hexanolsysteme:
(a) CO₂; (b) CClF₃

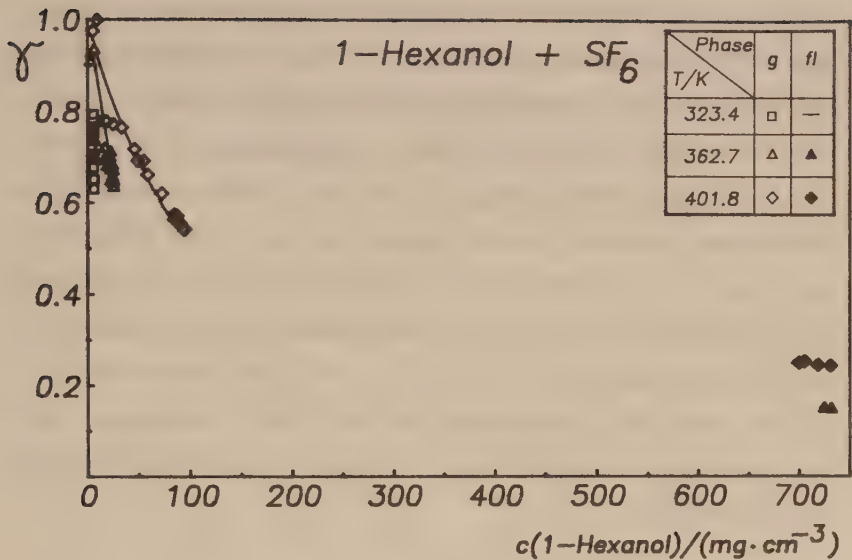


Abb. 5.15 $\gamma(c(1\text{-Hexanol}))$ -Diagramm für die 1-Hexanolsysteme:
(c) SF₆

und SF₆-Isothermen entsprechen einander und liegen immer unter denen der vergleichbaren Isothermen der CO₂-Systeme. Bei den 1-Hexanolsystemen sind die γ -Werte stets kleiner als bei den entsprechenden 1-Decanolsystemen.

5.2.4 Konformerengleichgewicht zwischen den Alkoholmonomeren

Die Aufspaltung der O-H-Bande beruht auf dem in der Abb. 3.4 dargestellten Konformerengleichgewicht der Alkohole. Die Bande bei höherer Wellenlänge entspricht der gauche-Stellung, während die bei niedrigerer Wellenlänge durch die trans-Form hervorgerufen wird /79/,/80/.

Bei geringen Konzentrationen in der Gasphase ist das Maximum bei niedrigeren Wellenlängen größer. Das bedeutet, daß die trans-Form bevorzugt ist. Mit steigender Konzentration wächst der Peak bei höherer Wellenlänge schneller an als der bei niedrigerer Wellenlänge, so daß bei größeren Konzentrationen mehr Moleküle in der gauche-Form als in der trans-Form vorliegen. Aus den Messungen in der Gasphase der SF_6 -Systeme ist zu erkennen, daß bei gleichbleibender Alkoholkonzentration mit steigender Druck der Unterschied der Peakgrößen geringer wird. Die trans-Form ist zwar immer bevorzugt, aber mit steigendem Druck verlagert sich das Gleichgewicht langsam zur gauche-Form.

Auf eine quantitative Auswertung wird an dieser Stelle verzichtet, da der Größenunterschied zwischen den beiden Peaks relativ klein ist, und daher die bei der Trennung der Konformerenpeaks auftretenden Fehler hier sehr stark eingehen würden. Somit ist nur ein qualitativer Vergleich möglich.

Eine quantitative Aussage über das Konformerengleichgewicht könnte eventuell mit zufriedenstellender Genauigkeit erzielt werden, wenn ergänzende Ultraschall- oder Ramanmessungen vorlägen. Hieraus ließe sich dann vielleicht auch der Druckeinfluß genauer bestimmen.

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Konformerengleichgewichte werden von Walker diskutiert /116/. Ein Vergleich unterschiedlicher Untersuchungsmethoden zur Bestimmung

der Energie- und Volumenunterschiede zwischen den Konformeren gibt Ledwig am Beispiel einiger halogenierter Kohlenwasserstoffe, bei denen ähnliche Rotationsisomere wie bei den Alkoholen auftreten /117/.

6. Berechnungen an Phasengleichgewichten

Da experimentelle Untersuchungen von Phasengleichgewichten im allgemeinen zeitaufwendig und teuer sind, sind zahlreiche Versuche unternommen worden, das Phasenverhalten zu berechnen, z.B. mit Zustandsgleichungen. Die Zustandsgleichungen lassen sich in verschiedene Gruppen zusammenfassen. Man unterscheidet prinzipiell zwischen empirischen, semiempirisch kubischen und semiempirisch nicht-kubischen Gleichungen. Ein Vergleich dieser unterschiedlichen Arten von Zustandsgleichungen findet sich bei Deiters /118/.

Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei semiempirische Gleichungen eingesetzt, die kubische Redlich-Kwong- und die nicht-kubische Deiters-Gleichung. Da beide Gleichungen die Assoziation der Alkohole nicht berücksichtigen, ist damit zu rechnen, daß sich hieraus Probleme bei der Anpassung der Meßdaten ergeben könnten.

6.1 Die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

Die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung ist eine Verbesserung der van der Waals-Gleichung /119/:

$$p = \frac{R \cdot T}{V_m - b} - \frac{a_{rk} \cdot T^{-0,5}}{V_m (V_m + b)} \quad (6.1)$$

Die Größen a und b sind anpaßbare Parameter, die die attraktiven Wechselwirkungen und das effektive Eigenvolumen der Moleküle beschreiben. Für reine Komponenten lassen sie sich nach Gleichung (6.2) aus den kritischen Daten berechnen.

$$a^{rk} = 0,42748 \frac{R^2 \cdot T_c^{2,5}}{p_c} \quad (6.2a)$$

$$a^{rk} = 8 R a^{1,5} b \quad (6.2b)$$

$$b = 0,08664 \frac{R \cdot T_c}{p_c} \quad (6.2c)$$

Hierbei sind:

p_c : kritischer Druck

T_c : kritische Temperatur

R : universelle Gaskonstante

Da für schwerflüchtige Substanzen häufig nur ungenaue kritische Daten vorliegen, werden die Parameter a und b in diesen Fällen aus Siedegleichgewichtsdaten der reinen Stoffe bestimmt.

Für binäre Mischungen gelten die in Gleichung (6.3) angegebenen quadratischen Mischungsregeln.

$$a^{rk} = a_{11}^{rk} x_1^2 + 2 a_{12}^{rk} x_1 x_2 + a_{22}^{rk} x_2^2 \quad (6.3a)$$

$$b = b_{11} x_1^2 + 2 b_{12} x_1 x_2 + b_{22} x_2^2 \quad (6.3b)$$

Die Parameter a_{11} , b_{11} , a_{22} und b_{22} entsprechen denen der reinen Stoffe 1 und 2, während die Parameter a_{12} und b_{12} die Wechselwirkungen zwischen ungleichen Molekülen berücksichtigen. Sie werden nach den Gleichungen (6.4) und (6.5) berechnet.

$$a_{12} = \theta (a_{11} a_{22})^{1/2} \quad (6.4)$$

$$b_{12} = \zeta \frac{b_{11} + b_{22}}{2} \quad (6.5)$$

Die Parameter θ und ζ ergeben sich durch Anpassen an binäre Meßwerte.

6.2 Die Deiters-Zustandsgleichung

Die Deiters-Zustandsgleichung besitzt im Gegensatz zur Redlich-Kwong-Zustandsgleichung drei anpaßbare Parameter /88/, /116/.

$$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + c_0 \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3} \right) - \frac{Rab}{V_m^2} \tilde{T}_{\text{eff}} \left[\exp(\tilde{T}_{\text{eff}}^{-1}) - 1 \right] I_1 \quad (6.6)$$

Es bedeuten:

$$\rho = \frac{b}{V_m} \quad ; \quad \xi = \frac{\pi \sqrt{2}}{6} \rho \quad (\text{reduzierte Dichten})$$

$$\tilde{T} = \frac{cT}{a} \quad ; \quad \tilde{T}_{\text{eff}} = \frac{\tilde{T} + \lambda \rho}{y} \quad (\text{reduzierte Temperaturen})$$

$$c_0 = 0,6887 \quad ; \quad \lambda = -0,07 \quad c$$

y, I_1 : komplizierte Funktionen der Dichte und der Anisotropie

Für Berechnungen binärer Mischungen gelten die im folgenden beschriebenen Mischungsregeln. Nähere Einzelheiten finden sich in der Originalliteratur /88/, /118/, /120-122/.

$$b = b_{11}x_1^2 + 2 b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2 \quad (6.7)$$

$$c = c_1x_1 + c_2x_2 \quad (6.8)$$

$$\frac{a_{12}}{s_{12}} = \Theta \left(\frac{a_{11}}{s_{11}} \frac{a_{22}}{s_{22}} \right)^{1/2} \quad (6.9)$$

$$b_{12} = \zeta \frac{b_{11} + b_{22}}{2} \quad (6.10)$$

$$s_{12} \sim \left(\frac{2}{\frac{1}{\sigma_{11}} + \frac{1}{\sigma_{22}}} \right)^{\gamma} \quad \text{bzw.} \quad s_{ii} \sim (\sigma_{ii})^{\gamma} \quad (6.11)$$

$$\frac{\sigma_{22}}{\sigma_{11}} = \psi \left(\frac{c_{11}}{c_{22}} \right)^2 \left(\frac{b_{22}}{b_{11}} \right)^{1/3} \quad (6.12)$$

$$a \sigma^{\gamma} = \sum_i^c \sum_k^c x_i x_k a_{ik} \sigma_{ik}^{\gamma} \quad (6.13)$$

Aus den Gleichungen (6.11 - 6.13) erhält man unter Berücksichtigung der quasichemischen Korrektur /122/ und mit $\gamma = 2$ die Mischungsregel für den Parameter a (6.14).

$$a = x_1 a_{11} + x_2 a_{22} + \frac{2 x_1 s_{11} q_2 \Delta a}{1 + \sqrt{1 + 4 q_1 q_2 \left(\exp \left(- \frac{\Delta a}{T} \right) - 1 \right)}} \quad (6.14)$$

Die Parameter s_{ii} und q_i stehen für Kontaktzahlen bzw. Kontaktbrüche, die die Größenunterschiede der Moleküle berücksichtigen, wobei σ den Moleküldurchmesser bezeichnet. Darüberhinaus beschreiben die Parameter Θ , ζ und ψ die Wechselwirkungsenergie, das Kovolumen und das Verhältnis der effektiven Moleküldurchmesser. Diese werden an binäre Meßdaten angepaßt.

Die Näherung, die der Gleichung (6.14) zugrunde liegt, ist für Kugelmoleküle optimiert worden. Nach van der Waals ist der Parameter γ in der Gleichung (6.13) gleich drei zu setzen. Eine Diskussion der Parameter ψ und γ findet sich bei Deiters /123/.

Die physikalische Bedeutung der Reinstoffparameter der Deiters-Gleichung soll im folgenden beschrieben werden. Der Parameter a bezeichnet die attraktiven Wechselwirkungen und kann als Tiefe einer Potentialmulde angesehen werden; b steht für das Kovolumen aus dem sich nach Gleichung 6.15 der effektive Moleküldurchmesser σ berechnen läßt und c ist ein Anisotropiefaktor, der die Abweichung der Moleküle von der Kugelform berücksichtigt.

$$\sigma = \left(\frac{b \sqrt{3}}{N_A} \right)^{1/3} \quad (6.15)$$

Aus den Gleichungen 6.11 und 6.12 ergibt sich für das Kontakthzahlverhältnis nach Gleichung 6.16:

$$\frac{s_{22}}{s_{11}} = \left[\frac{c_{11}^2}{c_{22}^2} \left(\frac{b_{22}}{b_{11}} \right)^{1/3} \right]^\gamma \quad (6.16)$$

Hieraus wiederum erhält man ein Maß für die Mischbarkeit unterschiedlicher Moleküle. Der Mischbarkeitsparameter Δ berechnet sich nach Gleichung 6.17.

$$\Delta = \frac{a_{11}}{a_{22}} \left(\frac{s_{22}}{s_{11}} \right)^{1/\gamma} \quad (6.17)$$

Wenn die Stoffe 1 und 2 identisch sind, was bedeutet, daß ein Reinstoff vorliegt, wird $\Delta = 1$. Je stärker in einem Zweistoffsystem die Δ -Werte von eins abweichen, desto ungünstiger gestalten sich im allgemeinen die binären Wechselwirkungen. Für eine genauere Diskussion des Kontaktzahlverhältnisses sei auf Deiters /124/ hingewiesen.

6.3 Berechnungen an den untersuchten Systemen

Die Berechnungen wurden mit bestehenden Programmen an einem Großrechner Cyber 855 der Firma CDC durchgeführt. Für die Anpassung der Reinstoffparameter ist die Kenntnis der kritischen Daten bzw. der Siedegleichgewichtsdaten der Reinstoffe nötig. Die eingesetzten Daten werden in den Tabellen 6.1 und 6.2 angegeben, wobei in der Tabelle 6.1 die kritischen Daten der untersuchten Substanzen zusammengestellt sind.

Tabelle 6.1 Kritische Daten der untersuchten Substanzen

Substanz	$\frac{T_c}{K}$	$\frac{p_c}{MPa}$	$\frac{V_c}{l.mol^{-1}}$	
CO ₂	304,210	7,3829	0,0944	/72/
CClF ₃	302,350	3,9150	0,1815	/87/
SF ₆	318,718	3,7590	0,1982	/125/
1-Hexanol	611,4	3,50	0,381	/126/
1-Decanol	685	2,37	0,600	/126/

Da die kritischen Daten der Alkohole vergleichsweise ungenau zu ermitteln sind, erfolgte die Anpassung der Reinstoffparameter der Alkohole über die Siedegleichgewichtsdaten im untersuchten Temperaturbereich. Hierzu wurden die Dampfdrücke nach der Antoine-Gleichung und die Molvolumina aus den Flüssigkeitsdichten bei 0,1 MPa berechnet. Die sich hieraus ergebenden Daten sind in den Tabellen 6.2a und 6.2b zusammengefaßt.

Tabelle 6.2a Siedegleichgewichtsdaten für 1-Hexanol

$\frac{p}{\text{MPa}}$ /126/	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{V_m}{\text{l.mol}^{-1}}$ /127/
0,0711	323,4	0,1278
0,6753	362,6	0,1327
0,3726	401,8	0,1390

Tabelle 6.2b Siedegleichgewichtsdaten für 1-Decanol

$\frac{p}{\text{MPa}}$ /128/,/129/	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{V_m}{\text{l.mol}^{-1}}$ /127/
0,007	343,3	0,1997
0,030	362,9	0,2034
0,101	382,5	0,2074
0,285	402,0	0,2117

Die aus den angegebenen Daten berechneten Reinstoffparameter sind in den Tabellen 6.3a und 6.3b für die Redlich-Kwong- und die Deiters-Zustandsgleichung zusammengestellt.

Tabelle 6.3a Reinstoffparameter für die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

Substanz	$\frac{a}{K}$	$\frac{b}{1.\text{mol}^{-1}}$
CO ₂	220,4165	0,0297
CClF ₃	219,0688	0,0556
SF ₆	230,9283	0,0611
1-Hexanol	548,2781	0,1068
1-Decanol	642,4142	0,1741

In der Tabelle 6.3b sind zusätzlich die nach Gleichung 6.15 berechneten effektiven Moleküldurchmesser σ angegeben. Diese liegen deutlich über den entsprechenden Werten, die nach dem Lennard-Jones-Potential erhalten werden. Dies ist darauf zurückzuführen, daß bei der Deiters-Gleichung Abweichungen vom Modell der harten Kugeln berücksichtigt werden. Es fällt auf, daß die effektiven Moleküldurchmesser von CClF₃ und SF₆ um etwa 25 % über denen von CO₂ liegen.

Tabelle 6.3b Reinstoffparameter für die Deiters-Zustands-
gleichung

Substanz	$\frac{a}{K}$	$\frac{b}{l \cdot mol^{-1}}$	c	$\frac{\sigma}{nm}$
CO ₂	331,1900	0,0204	1,2024	0,78
CClF ₃	288,0476	0,0394	1,1466	0,98
SF ₆	313,5807	0,0429	1,1603	1,00
1-Hexanol	860,0261	0,0845	1,2892	1,26
1-Decanol	1014,3443	0,1368	1,3073	1,48

In der Tabelle 6.4 sind die nach den Gleichungen 6.16 und 6.17 aus den Reinstoffparametern berechneten Werte für das Kontaktzahlverhältnis s_{22}/s_{11} und den Mischbarkeitsparameter Δ

Tabelle 6.4 Aus den Reinstoffparametern der Deitersgleichung
berechnete Kontaktzahlverhältnisse und Mischbar-
keitsparameter

System	$\left(\frac{s_{22}}{s_{11}} \right)^{1/\gamma}$	Δ
1-Hexanol + CO ₂	1,40	0,54
1-Decanol + CO ₂	1,59	0,52
1-Hexanol + CClF ₃	1,02	0,34
1-Decanol + CClF ₃	1,16	0,33
1-Hexanol + SF ₆	1,01	0,37
1-Decanol + SF ₆	1,16	0,36

zusammengestellt. Es wird deutlich, daß die Δ -Werte der CClF_3 - und der SF_6 -Systeme stärker von eins abweichen als die Δ -Werte der CO_2 -Systeme. Dies ist ein Hinweis darauf, daß die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Molekülen in den Systemen mit fluorierten Gaslösungsmitteln im Vergleich zu den CO_2 -Systemen ungünstiger sind.

Die Anpassung der binären Parameter erfolgte auf verschiedenen Wegen. In jedem Fall mußten jedoch die Konzentrationen in Molenbrüche umgerechnet werden. Die Programme sind so aufgebaut, daß Meßwerte für Druck, Temperatur und Molenbrüche koexistierender Phasen eingegeben werden müssen, da dies durch die Form der grundlegenden Gleichungen vorgegeben wird. Die Umrechnung der Konzentrationseinheiten in Molenbrüche erfolgte iterativ nach einer von Swaid beschriebenen Methode /55/. Nach jeder Berechnung des Molenbruchs x_2 und des Molvolumens V_m wird die folgende Bedingung überprüft:

$$\frac{x_2}{V_m} - c_2 = 0 \quad (6.18)$$

Falls Gleichung (6.18) nicht erfüllt war, wurde ein neuer Wert für den Molenbruch nach Gleichung (6.19) berechnet.

$$x_2 = c_2 V_{m,\text{neu}} \quad (6.19)$$

Anschließend wurde eine neue Iteration gestartet, wobei das Molvolumen aus den aktuellen Werten von a und b neu bestimmt wurde.

Die Berechnung der binären Parameter erfolgte jeweils mit zwei experimentellen Datenpunkten. Bei der Deiters-Gleichung wurden in einigen Fällen drei verschiedene Anpassungen getestet. Bei allen Systemen wurden zunächst alle drei Parameter (Θ , ζ , ψ) angepaßt, und zwar mit einem γ -Wert von zwei. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in den Tabellen und Abbildungen mit (3P) gekennzeichnet. Da diese Version der Deiters-Gleichung für Kugelmoleküle optimiert worden ist, war bei den untersuchten Systemen nicht in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den Meßwerten zu erwarten. Daher erfolgte zusätzlich bei einigen Systemen eine Berechnung mit der zweiparametrischen Deiters-Gleichung. Hierbei wurden lediglich die Parameter Θ und ζ angepaßt, während ψ der Wert eins und γ , entsprechend der 3P-Gleichung, der Wert zwei zugewiesen wurde. Die sich hieraus ergebenden Kurven tragen die Bezeichnung (2P). Eine dritte Möglichkeit der Anpassung ergab sich aus dem Einsatz der van der Waals-Mischungsregeln. Hierbei wurden ebenfalls die Parameter Θ und ζ an die Meßdaten angepaßt und ψ konstant gehalten; der Parameter γ hingegen wurde auf den Wert drei festgesetzt. Diese Ergebnisse sind mit (vdW) gekennzeichnet.

Die Parameter der binären Mischungen der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung sind in der Tabelle 6.5a zusammengestellt; die Parameter für die verschiedenen Anpassungen der Deiters-Gleichung finden sich in der Tabelle 6.5b.

Tabelle 6.5a Parameter der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung für die binären Mischungen

System	$\frac{a_{12}}{K}$	$\frac{b_{12}}{1.\text{mol}^{-1}T}$	θ	ζ
1-Hexanol + CO ₂	288,340	0,0688	0,8243	1,0081
1-Decanol + CO ₂	277,906	0,1035	0,7385	1,0155
1-Hexanol + CClF ₃	315,068	0,0859	0,9091	1,0578
1-Decanol + CClF ₃	277,906	0,1035	0,7385	1,0155
1-Hexanol + SF ₆	356,673	0,0715	1,0024	0,8522

Ein Vergleich der in der Tabelle 6.4a wiedergegebenen binären Parameter der Redlich-Kwong-Gleichung mit den von Katzenski-Ohling /102/ bestimmten Werten für die entsprechenden 1-Decanol-Systeme ergibt eine Konsistenz in bezug auf die Änderung der Parameter mit der Variation der Kettenlänge der Alkohole. Hierbei ist zu beachten, daß die angegebenen Werte für θ und ζ im Rahmen dieser Arbeit den Werten $1-\theta$ bzw. $1-\zeta$ in der Arbeit von Katzenski-Ohling entsprechen.

Tabelle 6.5b Parameter der Deiters-Zustandsgleichung für die binären Mischungen

System	$\frac{a_{12}}{K}$	$\frac{b_{12}}{1.\text{mol}^{-1}}$	θ	ζ	ψ
1-Hexanol + CO ₂					
(3P)	523,972	0,0256	0,9818	0,4878	1,8134
(2P)	532,585	0,0432	0,9979	0,8247	1
(vdW)	434,402	0,0496	0,8139	0,9467	1
1-Decanol + CO ₂					
(3P)	560,235	0,0431	0,9666	0,5481	1,4718
(2P)	578,150	0,0567	0,9975	0,7210	1
(vdW)	429,595	0,0707	0,7412	0,8991	1
1-Hexanol + CClF ₃					
(3P)	566,554	0,0450	1,1282	0,7261	0,9227
1-Decanol + CClF ₃					
(3P)	522,576	0,0642	0,9668	0,7294	1,2342
(2P)	587,533	0,0592	1,0869	0,6716	1
(vdW)	410,754	0,0908	0,7599	1,0312	1
1-Hexanol + SF ₆					
(3P)	439,664	0,0603	0,8467	0,9473	4,0989
(2P)	645,265	0,0232	1,2425	0,3640	1
(vdW)	511,746	0,0520	0,9854	0,8165	1

Die Abb. 6.1 a-c geben die Berechnungen für das System 1-Hexanol + CO_2 wieder. Für die Anpassung wurden zwei Meßpunkte bei 362,7 K eingesetzt. Beim Vergleich der Diagramme 6.1a-c ist allgemein festzustellen, daß die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung die Meßpunkte bei niedrigen Drücken gut wiedergibt. In der Nähe des binären kritischen Punktes, der im Maximum der Kurven liegt, sind die berechneten Drücke zu hoch. Bei der Deiters-Gleichung wird die Güte der Anpassungen insofern von der Temperatur beeinflußt, daß sich die berechneten Mischungslücken mit steigender Temperatur stärker vergrößern als die gemessenen.

Die Anpassungen mit den beiden zweiparametrischen Gleichungen geben bei 323,4 K (Abb. 6.1a) den kritischen Punkt bei zu niedrigen Drücken an. Die dreiparametrische Gleichung ist noch ungenauer, da hier auch die Konzentrationen nur unzufriedenstellend wiedergegeben werden.

Im Gegensatz dazu ist bei 362,7 K (Abb. 6.1b) die Anpassung mit drei Parametern im gesamten Meßbereich relativ gut, während die beiden anderen Versionen der Deiters-Gleichung in der Nähe des kritischen Punktes genauso wie die Redlich-Kwong-Gleichung überhöhte Drücke ergeben.

Die Meßwerte der, in der Abb. 6.1c gezeigten, höchsten Temperatur (401,8 K) werden von allen Gleichungen im Bereich des kritischen Punktes schlecht wiedergegeben. Bei niedrigen Drücken ist die Genauigkeit der beiden zweiparametrischen Anpassun-

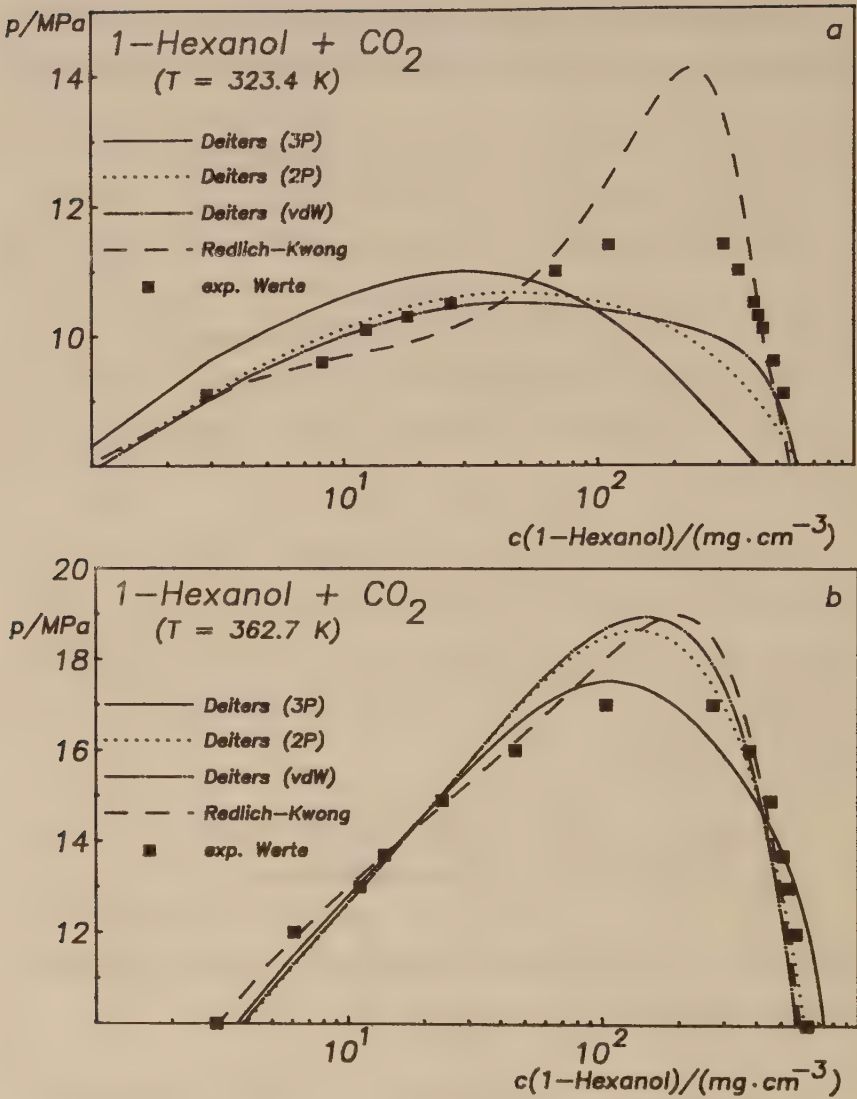


Abb. 6.1. Berechnungen am System 1-Hexanol + CO₂:
 (a) 323,4 K; (b) 362,7 K

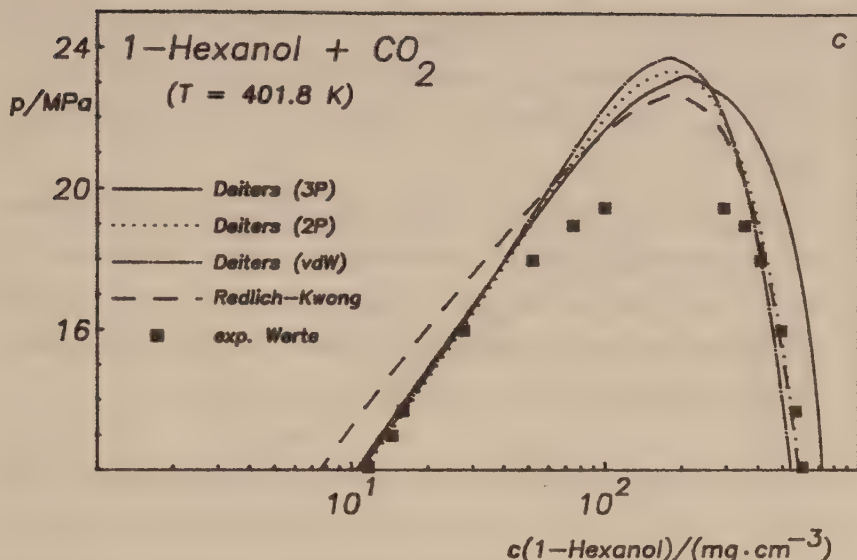


Abb. 6.1 Berechnungen am System 1-Hexanol + CO₂:
(c) 401,8 K

gen am größten, während durch die dreiparametrische Deiters-Gleichung in der flüssigen Phase zu hohe und durch die Redlich-Kwong-Gleichung in der Gasphase zu geringe Konzentrationen erhalten werden.

Der auftretende Temperatureffekt bei der Deiters-Gleichung könnte darauf zurückzuführen sein, daß die Assoziation der Alkohole nicht berücksichtigt wird.

Ein ähnliches Verhalten ist für das in den Abb. 6.2 a-d dargestellte System 1-Decanol + CO₂ zu erkennen. Auch hier gibt die Redlich-Kwong-Gleichung die Meßwerte bei niedrigen

Drücken gut wieder; ebenso findet sie den kritischen Punkt bei zu hohen Drücken. Die verschiedenen Versionen der Deiters-Gleichung zeigen erneut eine Abhängigkeit von der Temperatur.

Bei 343,3 K (Abb. 6.2a) liegen alle drei Kurven im Bereich des kritischen Punktes bei zu niedrigen Drücken. Dabei ist die Version mit den van der Waals-Mischungsregeln bei niedrigen Drücken am genauesten, während die zwei- und die dreiparametrische Form lediglich die Gasphase gut wiedergeben.

In der Abb. 6.2b werden die entsprechenden Isothermen bei 362,9 K gezeigt. Hier ist die Anpassung durch die van der Waals-Version über den gesamten Meßbereich gut. Die Wiedergabe der flüssigen Phase durch die zwei- und die dreiparametrische Deiters-Gleichung ist erneut schlecht. Im Vergleich zur Abb. 6.2a wird der kritische Punkt in der Abb. 6.2b bei allen drei Kurven der Deiters-Gleichung bei deutlich höheren Drücken gefunden und entspricht somit besser den experimentell ermittelten Daten.

Dieser Trend setzt sich zu höheren Temperaturen hin fort. Bei 382,5 K (Abb. 6.2c) erreichen beide zweiparametrischen Versionen den kritischen Punkt bei zu hohen Drücken, während die dreiparametrische Gleichung den gesamten Meßbereich relativ gut wiedergibt.

Die in der Abb. 6.2d dargestellten Kurven liegen genauso wie bei dem System 1-Hexanol + CO₂ (Abb. 6.1c) im Bereich des

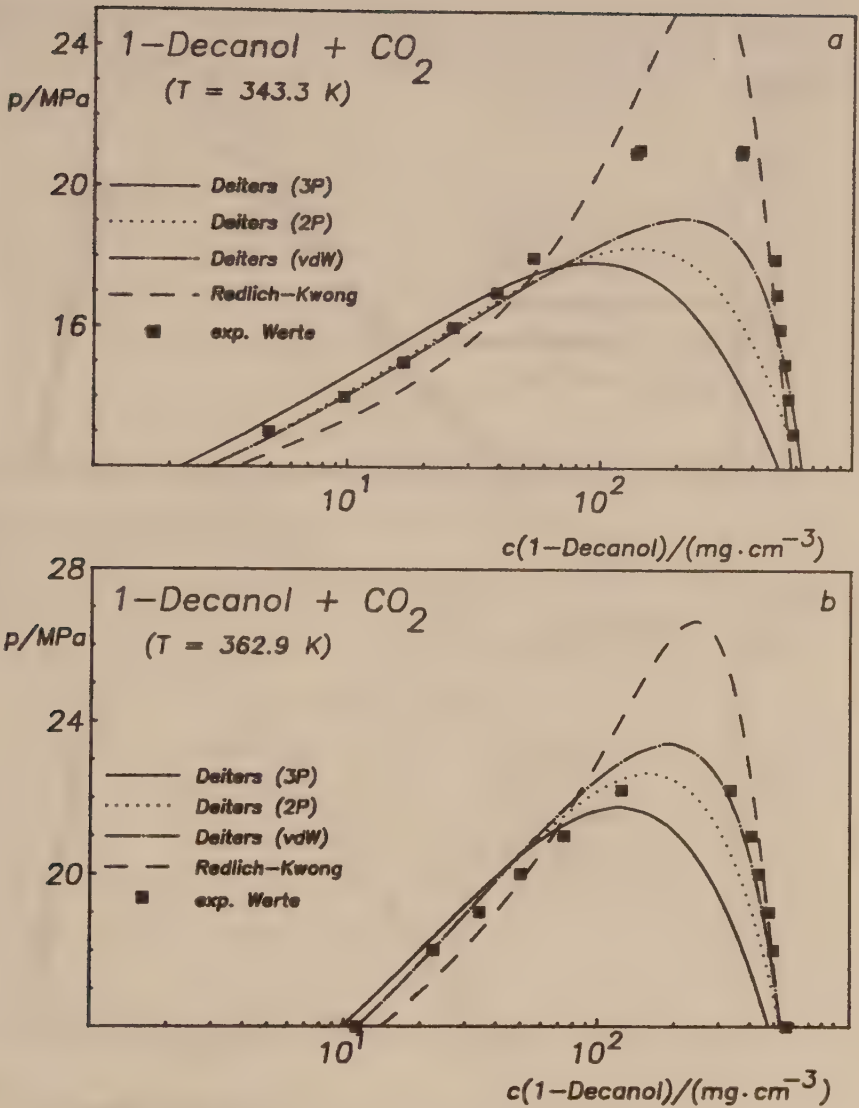


Abb. 6.2 Berechnungen am System 1-Decanol + CO₂:
(a) 343,3 K; (b) 362,9 K

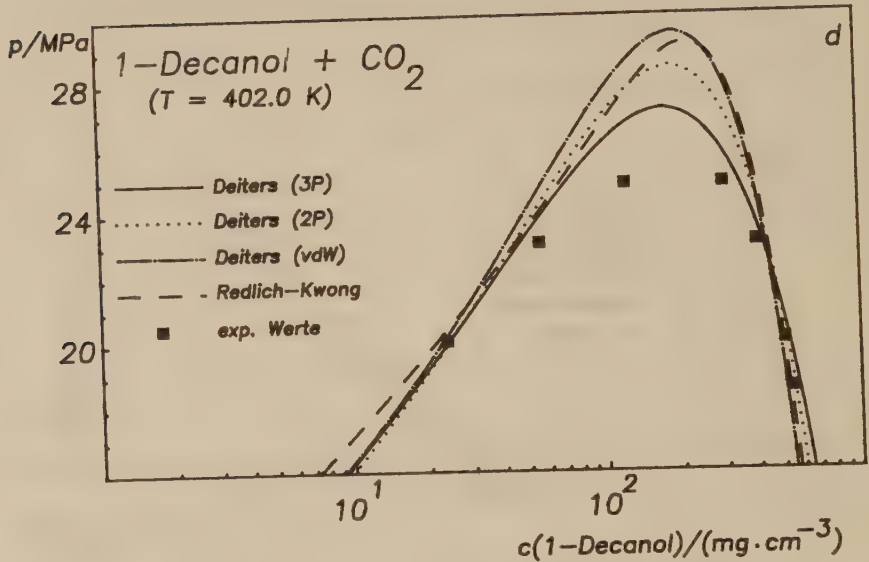
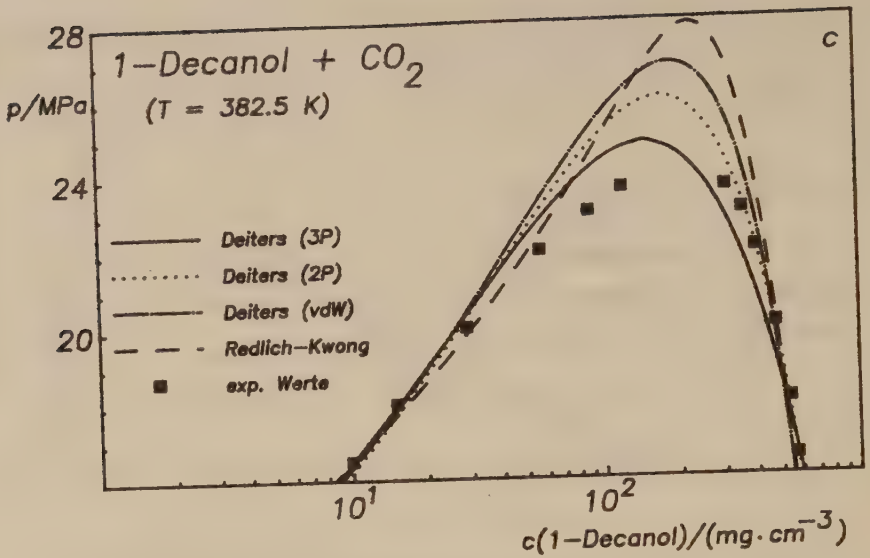


Abb. 6.2 Berechnungen am System 1-Decanol + CO₂:
(c) 382,5 K; (d) 402,0 K

kritischen Punktes bei zu hohen Drücken. Bei niedrigen Drücken ist die Übereinstimmung mit den Meßwerten hingegen in allen Fällen gleich gut.

Die Abb. 6.3 a-c zeigen die Anpassungen für das System 1-Hexanol + CClF_3 . Für dieses System werden nur die dreiparametrische Deiters- und die Redlich-Kwong-Gleichung diskutiert. Die Deiters-Gleichung gibt die Meßwerte bei allen drei Temperaturen gut wieder. Eine Temperaturabhängigkeit der Anpassung ist nicht zu bemerken. Bei der Redlich-Kwong-Gleichung ist hingegen erneut ein deutliches Abweichen zu erhöhten Drücken im Bereich des kritischen Punktes festzustellen.

Wenig erfolgreich gestalten sich die Anpassungen an Meßwerte des in den Abb. 6.4a-d dargestellten Systems 1-Decanol + CClF_3 , da hier der Phasengleichgewichtstyp wechselt. Bei den beiden unteren Temperaturen (343,3 und 362,9 K) ist die Wiedergabe durch die Redlich-Kwong- besser als durch die Deiters-Gleichung. Im Gegensatz dazu erweist sich die dreiparametrische Deiters-Gleichung als die beste Anpassung der Meßdaten bei den beiden höheren Temperaturen (382,5 und 402,0 K). Die Kurven der Redlich-Kwong-Gleichung zeigen bis 402,0 K noch eine durchgehende Mischungslücke.

Besonders schlecht ist die Darstellung der Meßwerte durch die zweiparametrische Deiters-Gleichung mit den van der Waals-Mischungsregeln. Dies ist erstaunlich, da diese Anpassung bei den CO_2 -Systemen insgesamt die Meßwerte am besten wiedergab.

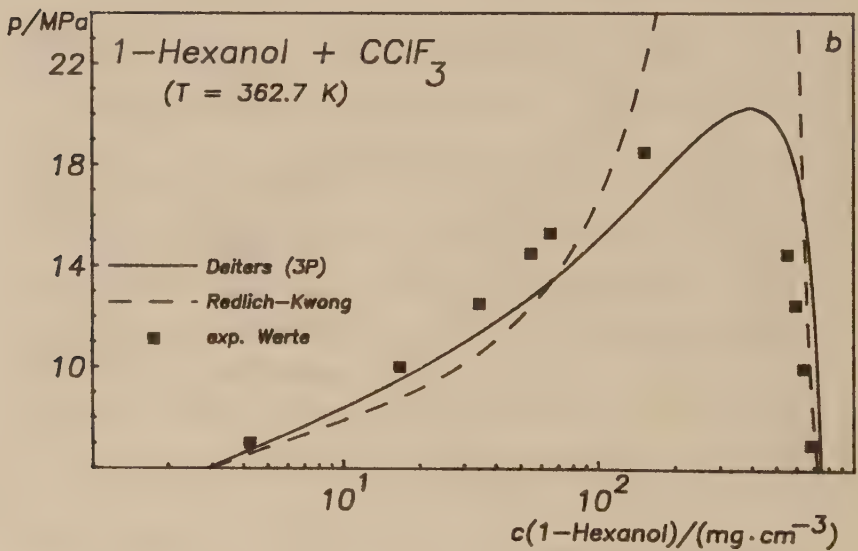
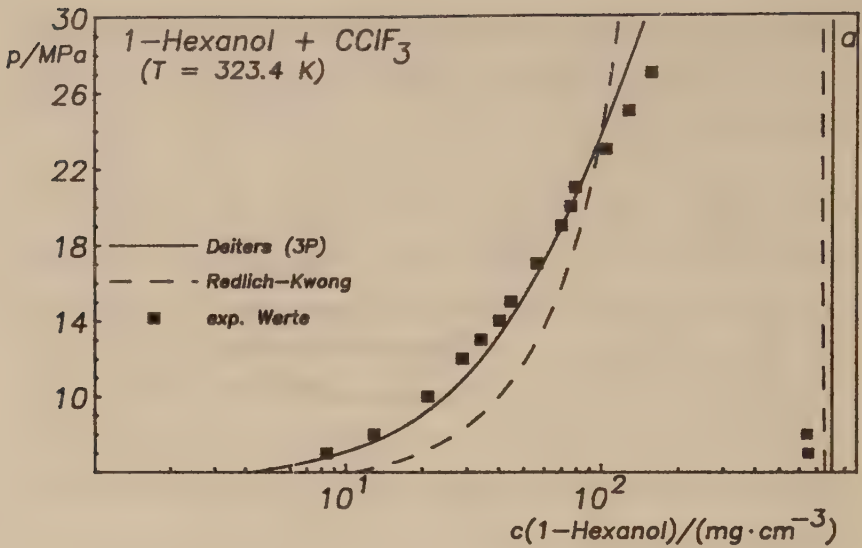


Abb. 6.3 Berechnungen am System 1-Hexanol + CClF_3 :
 (a) 323,4 K; (b) 362,7 K

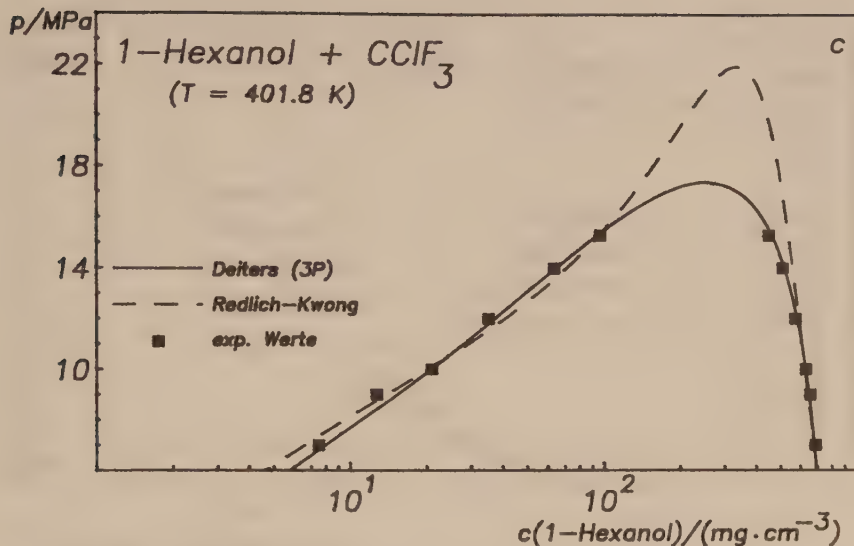


Abb. 6.3 Berechnungen am System 1-Hexanol + CClF_3 :
(c) 401,8 K

Auf eine graphische Darstellung der Anpassungen für das System 1-Hexanol + SF_6 wurde an dieser Stelle verzichtet, da die Übereinstimmung mit den Meßwerten in allen Fällen sehr schlecht ist. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Durch die auftretende Barotropie liegen nur sehr wenige Meßwerte in der flüssigen Phase vor. Daher mußten die binären Parameter an zwei Meßpunkte bei niedrigen Drücken angepaßt werden. In diesem Bereich nimmt die Konzentration mit steigendem Druck noch sehr stark zu.

Andererseits erwiesen sich schon die Anpassungen von verschiedenen Alkan + SF_6 -Systemen als äußerst schwierig /93/,

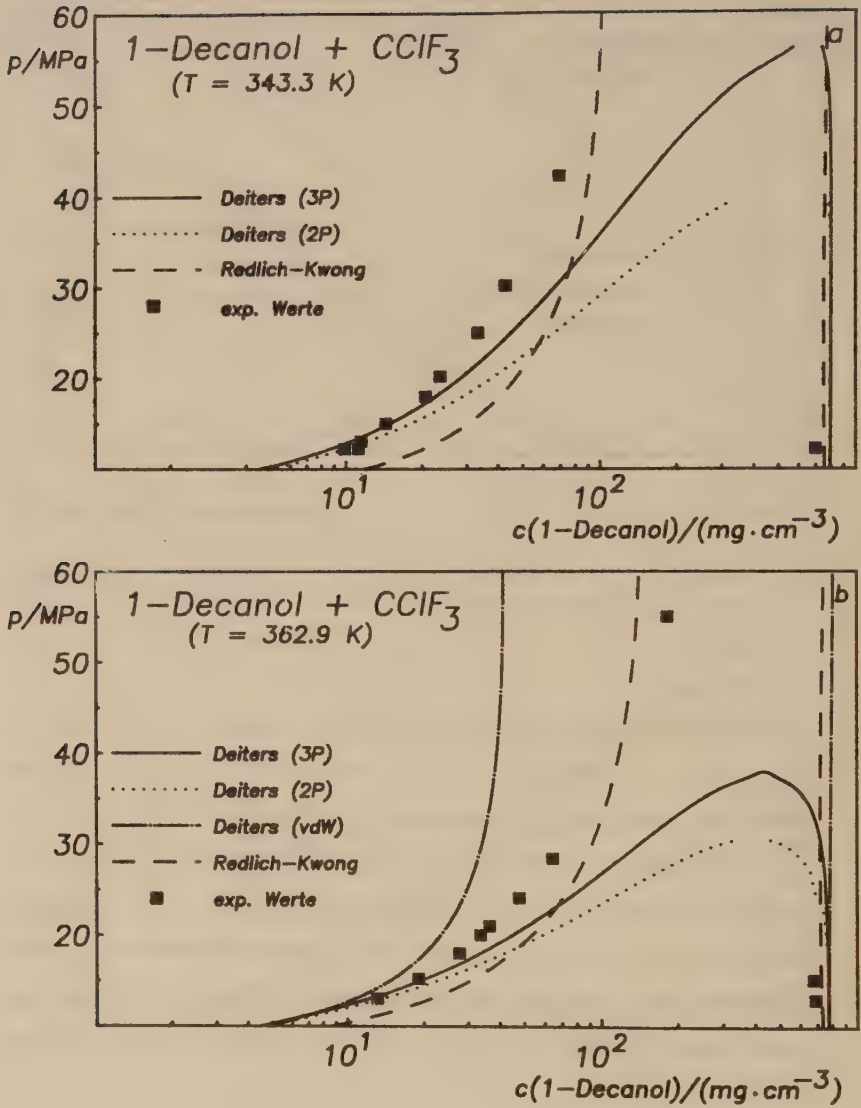


Abb. 6.4 Berechnungen am System 1-Decanol + CClF_3 :
(a) 343,3 K; (b) 362,9 K

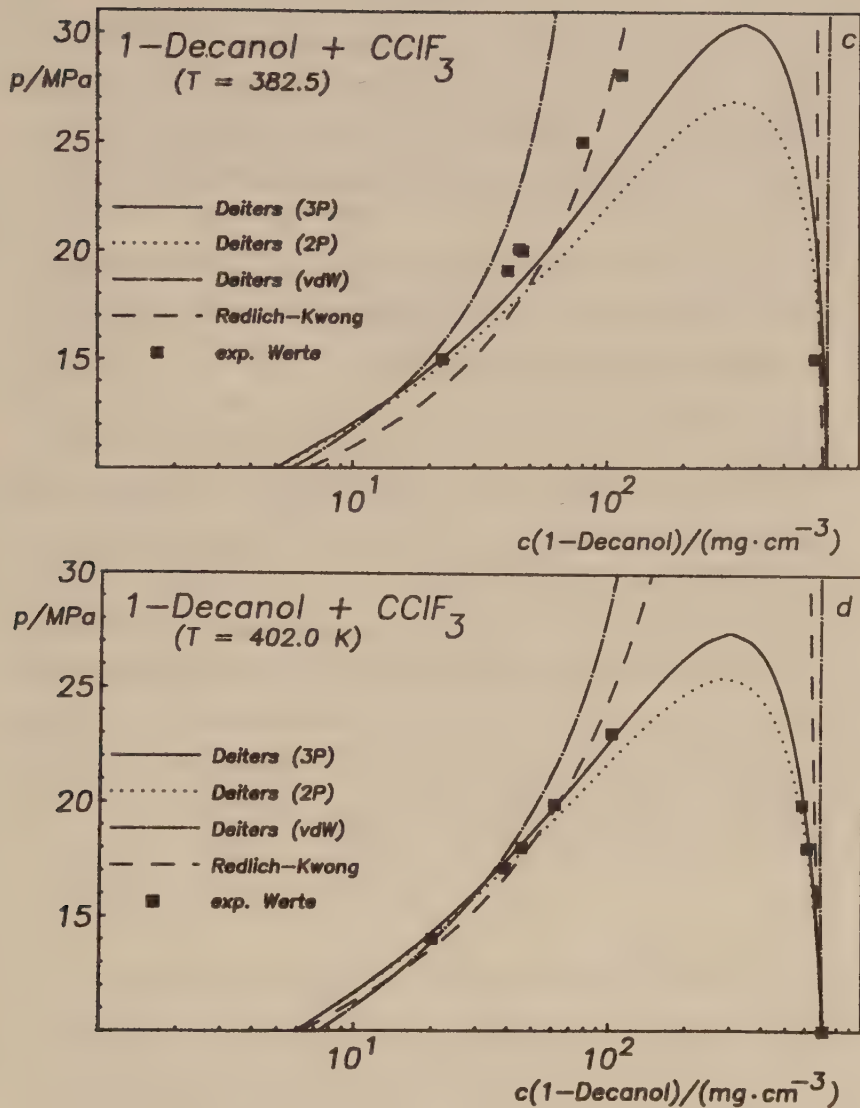


Abb. 6.4 Berechnungen am System 1-Decanol + CClF_3 :
(c) 382,5 K; (d) 402,0 K

so daß die schlechte Übereinstimmung der Meßwerte mit den berechneten Kurven auf charakteristische Eigenschaften des Schwefelhexafluorids zurückzuführen sein könnte, die durch die verwendeten Zustandsgleichungen nicht berücksichtigt werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Deiters-Gleichung die Meßergebnisse im allgemeinen besser wiedergibt als die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung. Diese weicht im Bereich des kritischen Punktes besonders stark von den Meßwerten ab. Von den drei benutzten Versionen der Deiters-Gleichung erreicht diejenige, bei der die van der Waals-Mischungsregeln verwendet werden, für die CO_2 -Systeme die beste Übereinstimmung mit den Meßergebnissen. Für die CClF_3 -Systeme hingegen liefert die dreiparametrische Deiters-Gleichung die beste Anpassung. Die von Katzenski-Ohling /103/ gefundene schlechte Korrelation der Deiters-Gleichung mit den entsprechenden 1-Dodecanol-Systemen kann für die in dieser Arbeit untersuchten kurzkettigeren Alkohole nicht bestätigt werden.

7. Ausblick

Die Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß mit der eingesetzten Apparatur nicht nur Phasengleichgewichte untersucht werden können, sondern daß durch die Auswertung weiterer Banden zusätzliche Informationen zu erhalten sind. Für die Zukunft bieten sich verschiedene interessante Fragestellungen an.

Nach den flüssigen Alkanolen wäre es interessant, Informationen über die festen Alkohole zu erhalten. Die in den Phasengleichgewichten dieser Alkohole auftretenden geringen Löslichkeiten könnten mit der im Rahmen diese Arbeit eingesetzten Apparatur genauer bestimmt werden als mit vielen der nach der herkömmlichen analytischen Methode arbeitenden Apparaturen.

Ein anderes Problem ist die Untersuchung sekundärer oder tertiärer Alkohole im Vergleich zu den bereits vermessenen primären Alkoholen. Hier wäre insbesondere die Änderung des Assoziationsgrades von Interesse.

Auch Phasengleichgewichte kurzkettiger Alkohole wie z.B. Methanol und Ethanol könnten untersucht werden, da sie für Anwendungen in der Fluidextraktion interessant sind. Sie werden als sogenannte Moderatoren eingesetzt. Moderatoren sind Substanzen, die die Löslichkeit und die Selektivität beeinflussen und somit bei der Optimierung von Extraktionsverfahren eine wichtige Rolle spielen.

Über die Alkohole hinaus sollte es auch möglich sein, andere organische Substanzklassen wie z.B. Ester, Carbonsäuren oder Amine sowohl im festen als auch im flüssigen Zustand zu untersuchen. Außerdem ist der Einsatz anderer Lösungsmittelgase vorstellbar.

Da mittlerweile ein leistungsstärkeres Spektrometer eingesetzt wird /130/, welches eine bessere und schnellere Verarbeitung der aufgenommenen Spektren ermöglicht, ist zu erwarten, daß die quantitative Auswertung, insbesondere der O-H-Banden, noch weiter verbessert werden kann.

Abschließend ist festzustellen, daß es noch zahlreiche Fragen zum Phasenverhalten und zur Assoziation schwerflüchtiger organischer Substanzen gibt, deren Beantwortung anwendungstechnisch für die Fluidextraktion bzw. die SFC oder theoretisch von Interesse sind und die mit der eingesetzten Apparatur untersucht werden können.

Anhang

Tabellen der Meßergebnisse

Dieses Kapitel ist so aufgebaut, daß jeweils im ersten Teil die Auswertung der Banden des 1. Obertones der C-H-Streckschwingungen und der Kombinationsschwingungen zusammengestellt sind und im zweiten Teil die des 1. Obertones der monomeren O-H-Banden.

Die Symbole haben folgende Bedeutung:

- A: integrierte Absorbanz
B : integrierter molarer Absorptionskoeffizient
c: Gesamtkonzentration der schwerflüchtigeren Komponente
D: optische Weglänge
FILE: Spektrenbezeichnung (123456)
1: Bezeichnung der Phase: H = homogen
G = Gasphase
F = flüssige Phase
2: Bezeichnung des Systems
3-5: lfd. Nummer
6: Bezeichnung der Bande: a,1 = 1. Oberton C-H-Streckschwingung
b,2 = 1. Oberton O-H-Streckschwingung
c,3 = Kombinationsschwingung
Ausnahme: 1-Decanol + CO₂
2-4: lfd. Nr.
5: ohne Bedeutung
p: Druck
Peak I: monomerer O-H-Peak bei niedrigerer Wellenlänge
Peak II: monomerer O-H-Peak bei höherer Wellenlänge
Spk. } 1OT = 1. Oberton C-H-Streckschwingung
ber. } KMB = Kombinationsschwingung
T: Temperatur
γ: Bruchteil der freien Alkoholmoleküle

Tabelle 8.1 Das System 1-Hexanol + CO₂

Tabelle 8.1a C-H-Streckschwingung 1.Obertonbereich (Eichmessungen)						
FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HA029a	323.4	60.00	10.959	0.480	103.1	221.5
HA032a	323.4	60.00	46.191	1.958	103.1	228.9
HA033a	323.4	40.00	43.713	1.958	97.0	230.2
HA036a	323.4	40.00	10.452	0.480	97.0	224.5
HA037a	323.4	30.20	10.272	0.480	92.8	230.6
HA040a	323.4	30.20	42.269	1.958	92.8	232.7
HA041a	323.4	20.10	39.461	1.958	86.9	232.0
HA044a	323.4	20.10	9.580	0.480	86.9	229.7
HA045a	323.4	15.10	8.988	0.480	81.0	231.2
HA048a	323.4	15.10	37.131	1.958	81.0	234.2
HA140a	323.4	29.90	27.297	1.958	60.8	229.2
HA143a	323.4	29.90	6.755	0.480	60.8	231.4
HA146a	323.4	20.40	6.073	0.480	56.5	223.8
HA149a	323.4	20.40	25.756	1.958	56.5	232.7
HA150a	323.4	15.10	23.993	1.958	52.3	234.3
HA153a	323.4	15.10	5.786	0.480	52.3	230.4
HA156a	323.4	12.00	5.114	0.480	47.8	222.9
HA159a	323.4	12.00	21.694	1.958	47.8	231.9
HA193a	323.4	50.10	20.326	0.480	187.7	225.6
HA196a	323.4	40.20	19.731	0.480	182.5	225.2
HA197a	323.4	30.00	19.162	0.480	175.9	227.0
HA200a	323.4	20.00	18.175	0.480	166.6	227.3
HA201a	323.4	15.00	17.493	0.480	159.2	228.9
HA204a	323.4	12.00	16.816	0.480	151.9	230.6
HA001a	362.6	80.10	44.450	1.958	100.1	226.8
HA004a	362.6	80.10	10.873	0.480	100.1	226.5
HA005a	362.6	60.00	10.204	0.480	94.1	225.9

Tabelle 8.1a (Forts.)

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HA008a	362.6	60.00	42.402	1.958	94.1	230.2
HA009a	362.6	40.20	39.124	1.958	85.7	233.2
HA012a	362.6	40.20	9.573	0.480	85.7	232.7
HA013a	362.6	30.00	8.898	0.480	78.6	235.9
HA016a	362.6	30.00	36.398	1.958	78.6	236.5
HA101a	362.6	54.50	26.221	1.958	60.7	220.5
HA102a	362.6	54.50	6.344	0.480	60.7	217.6
HA106a	362.6	40.00	6.095	0.480	56.2	226.1
HA109a	362.6	40.00	24.469	1.958	56.2	222.5
HA110a	362.6	30.00	22.670	1.958	51.2	226.0
HA113a	362.6	30.00	5.676	0.480	51.2	230.8
HA116a	362.6	23.00	5.049	0.480	45.4	231.5
HA119a	362.6	23.00	20.605	1.958	45.4	231.7
HA173a	362.6	69.80	19.750	0.480	181.2	227.1
HA176a	362.6	50.00	18.978	0.480	170.4	232.0
HA177a	362.6	40.00	18.282	0.480	163.1	233.5
HA180a	362.6	30.20	17.143	0.480	153.1	233.3
HA181a	362.6	23.00	16.254	0.480	141.8	238.8
HA120a	401.7	69.80	25.997	1.958	58.8	225.7
HA123a	401.7	69.80	6.028	0.480	58.8	213.4
HA126a	401.7	50.30	5.676	0.480	53.0	223.1
HA129a	401.7	50.30	23.741	1.958	53.0	228.8
HA130a	401.7	40.10	21.852	1.958	48.4	230.7
HA133a	401.7	40.10	5.428	0.480	48.4	233.7
HA136a	401.7	35.00	5.125	0.480	45.3	235.9
HA139a	401.7	35.00	20.673	1.958	45.3	233.3
HA184a	401.7	89.10	19.287	0.480	178.3	225.4
HA185a	401.7	70.10	18.429	0.480	169.0	227.2
HA188a	401.7	50.00	17.261	0.480	155.2	231.7
HA189a	401.7	40.00	16.409	0.480	145.2	235.4
HA192a	401.7	35.00	15.743	0.480	139.0	236.0

Tabelle 8.1a (Forts.)

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HA017a	401.8	89.60	42.277	1.958	95.4	226.4
HA020a	401.8	89.60	10.111	0.480	95.4	220.8
HA021a	401.8	69.90	9.854	0.480	89.2	230.2
HA024a	401.8	69.90	40.202	1.958	89.2	230.2
HA025a	401.8	50.00	37.277	1.958	80.4	236.8
HA028a	401.8	50.00	8.750	0.480	80.4	226.7

Tabelle 8.1b C-H-Kombinationsschwingungen (Eichmessungen)

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HA144c	323.4	29.90	33.787	0.480	60.8	1157.2
HA145c	323.4	20.40	31.802	0.480	56.5	1172.0
HA154c	323.4	15.10	28.900	0.480	52.3	1151.0
HA155c	323.4	12.00	27.469	0.480	47.8	1197.5
HA104c	362.6	54.50	33.743	0.480	60.7	1157.4
HA105c	362.6	40.00	29.389	0.480	56.2	1090.0
HA114c	362.6	30.00	27.380	0.480	51.2	1113.4
HA115c	362.6	23.00	24.386	0.480	45.4	1118.3
HA124c	401.7	69.80	32.254	0.480	58.8	1142.0
HA125c	401.7	50.30	28.122	0.480	53.0	1105.4
HA134c	401.7	40.10	24.787	0.480	48.4	1067.4
HA035c	401.7	35.00	23.436	0.480	45.3	1078.5

Tabelle 8.1c Messungen in der Gasphase bei 323.4 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GA067c	KMB	9.10	6.399	1.958	2.9	1129
GA160a	10T	9.60	3.710	1.958	8.3	229
GA049a	10T	10.10	5.576	1.958	12.4	229
GA050c	KMB	10.10	27.649	1.958	12.5	1129
GA057a	10T	10.30	8.125	1.958	18.1	229
GA058c	KMB	10.30	41.590	1.958	18.8	1129
GA059c	KMB	10.50	59.745	1.958	27.0	1129
GA060a	10T	10.50	11.982	1.958	26.7	229
GA209a	10T	11.00	30.949	1.958	69.0	229
GA208a	10T	11.40	50.000	1.958	111.5	229

Tabelle 8.1d Messungen in der flüssigen Phase bei 323.4 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FA064a	10T	9.10	58.905	0.480	535.9	229
FA163a	10T	9.60	54.020	0.480	491.4	229
FA053a	10T	10.10	48.964	0.480	445.5	229
FA054a	10T	10.30	46.942	0.480	427.1	229
FA063a	10T	10.50	45.209	0.480	411.3	229
FA212a	10T	11.00	39.371	0.480	358.2	229
FA205a	10T	11.40	34.434	0.480	313.3	229

Tabelle 8.1e Messungen in der Gasphase bei 362.7 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GA085c	KMB	10.00	6.725	1.958	3.0	1129
GA078c	KMB	12.00	13.503	1.958	6.1	1129
GA167a	10T	13.00	4.989	1.958	11.1	229
GA076a	10T	13.70	6.228	1.958	13.9	229
GA077c	KMB	13.70	29.320	1.958	13.3	1129
GA069a	10T	14.90	10.542	1.958	23.5	229
GA068c	KMB	14.90	49.547	1.958	22.4	1129
GA217a	10T	16.00	20.430	1.958	45.6	229
GA216a	10T	17.00	46.468	1.958	103.6	229

Tabelle 8.1f Messungen in der flüssigen Phase bei 362.7 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FA082a	10T	10.00	69.184	0.480	629.4	229
FA081a	10T	12.00	62.841	0.480	571.7	229
FA166a	10T	13.00	58.736	0.480	534.4	229
FA073a	10T	13.70	55.839	0.480	508.0	229
FA072a	10T	14.90	50.074	0.480	455.5	229
FA220a	10T	16.00	41.441	0.480	377.0	229
FA213a	10T	17.00	29.877	0.480	271.8	229

Tabelle 8.1g Messungen in der Gasphase bei 401.8 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GA096c	KMB	10.00	14.173	1.958	6.4	1129
GA094a	10T	12.10	5.195	1.958	11.6	229
GA171a	10T	13.00	6.435	1.958	14.4	229
GA170c	KMB	13.00	26.620	1.958	12.0	1129
GA086c	KMB	13.70	31.142	1.958	14.1	1129
GA087a	10T	13.70	7.119	1.958	15.9	229
GA233a	10T	16.00	12.372	1.958	27.6	229
GA232a	10T	18.00	23.211	1.958	51.8	229
GA225a	10T	19.00	33.395	1.958	74.5	229
GA224a	10T	19.50	44.635	1.958	99.5	229

Tabelle 8.1h Messungen in der flüssigen Phase bei 401.8 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FA099a	10T	10.00	69.807	0.480	635.1	229
FA091a	10T	12.10	65.761	0.480	598.3	229
FA090a	10T	13.70	61.842	0.480	562.6	229
FA236a	10T	16.00	54.175	0.480	492.9	229
FA229a	10T	18.00	44.825	0.480	407.8	229
FA228a	10T	19.00	38.857	0.480	353.5	229
FA221a	10T	19.50	32.210	0.480	293.0	229

Auswertung der monomeren O-H-Bande

Tabelle 8.1i Messungen im Einphasengebiet bei 323.4 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
HA157b	12.00	0.480	47.8	107.5	103.7	211.2	0.741
HA203b	12.00	0.480	151.9	47.6	55.1	102.7	0.360
HA202b	15.00	0.480	159.2	51.9	57.3	109.2	0.383
HA046b	15.10	0.480	81.0	80.8	84.2	165.0	0.579
HA152b	15.10	0.480	52.3	108.7	104.7	213.4	0.749
HA199b	20.00	0.480	166.6	52.0	58.5	110.5	0.388
HA043b	20.10	0.480	86.9	87.0	85.8	172.8	0.606
HA147b	20.40	0.480	56.5	110.7	104.0	214.7	0.753
HA142b	29.90	0.480	60.8	111.8	105.7	217.5	0.763
HA198b	30.00	0.480	175.9	53.0	61.5	114.5	0.402
HA038b	30.20	0.480	92.8	86.5	89.8	176.3	0.619
HA035b	40.00	0.480	97.0	86.2	88.5	174.6	0.613
HA195b	40.20	0.480	182.5	51.9	60.9	112.8	0.396
HA194b	50.10	0.480	187.7	51.6	62.1	113.7	0.399
HA030b	60.00	0.480	103.1	84.7	91.1	175.7	0.617

Tabelle 8.1j Messungen in der Gasphase bei 323.4 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
GA051b	10.10	1.958	12.4	145.0	121.3	266.3	0.934
GA056b	10.30	1.958	18.1	117.0	103.7	220.8	0.775
GA061b	10.50	1.958	26.7	110.8	100.1	210.9	0.740
GA210b	11.00	1.958	69.0	75.8	72.2	147.9	0.519
GA207b	11.40	1.958	111.5	61.7	60.2	121.9	0.428

Tabelle 8.1k Messungen in der flüssigen Phase bei 323.4 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
FA065b	9.10	0.480	535.9	19.1	24.0	43.0	0.151
FA164b	9.60	0.480	491.4	20.3	27.5	47.7	0.168
FA052b	10.10	0.480	445.5	23.1	29.8	52.9	0.186
FA055b	10.30	0.480	427.3	24.6	32.1	56.7	0.199
FA062b	10.50	0.480	411.3	25.6	33.2	58.9	0.207
FA211b	11.00	0.480	358.2	27.9	34.9	62.8	0.220
FA206b	11.40	0.480	313.3	31.1	37.4	68.5	0.240

Tabelle 8.1l Messungen im Einphasengebiet bei 362.7 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
HA117b	23.00	0.480	45.4	137.0	117.6	254.6	0.893
HA182b	23.00	0.480	141.8	87.1	86.9	174.0	0.610
HA014b	30.00	0.480	78.6	117.6	107.9	225.5	0.791
HA112b	30.00	0.480	51.2	131.7	117.7	249.4	0.875
HA179b	30.20	0.480	153.1	85.7	87.9	173.5	0.609
HA107b	40.00	0.480	56.2	125.2	111.2	236.4	0.830
HA178b	40.00	0.480	163.1	84.7	89.3	174.0	0.611
HA011b	40.20	0.480	85.7	115.7	107.1	222.8	0.782
HA175b	50.00	0.480	170.4	81.9	88.1	170.1	0.597
HA103b	54.50	0.480	60.7	131.7	113.4	245.1	0.860
HA006b	60.00	0.480	94.1	116.0	106.7	222.8	0.782
HA174b	69.80	0.480	181.2	81.2	86.9	168.2	0.590
HA003b	80.10	0.480	100.1	113.2	105.6	218.8	0.768

Tabelle 8.1m Messungen in der Gasphase bei 362.7 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda^*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				Peak			
				I	II	I+II	
GA075b	13.70	1.958	13.9	141.8	116.4	258.2	0.906
GA070b	14.90	1.958	23.5	131.1	108.9	240.0	0.842
GA218b	16.00	1.958	45.6	117.9	100.6	218.5	0.767
GA215b	17.00	1.958	103.6	79.0	74.5	153.6	0.539

Tabelle 8.1n Messungen in der flüssigen Phase bei 362.7 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda^*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				Peak			
				I	II	I+II	
FA083b	10.00	0.480	629.4	28.2	33.7	61.8	0.217
FA080b	12.00	0.480	571.7	30.3	38.8	69.1	0.242
FA165b	13.00	0.480	534.4	25.6	42.5	68.1	0.239
FA074b	13.70	0.480	508.0	36.8	42.5	79.4	0.279
FA071b	14.90	0.480	455.5	40.2	47.0	87.2	0.306
FA219b	16.00	0.480	377.0	46.2	53.4	99.6	0.350
FA214b	17.00	0.480	271.8	56.8	61.9	118.7	0.416

Tabelle 8.1o Messungen im Einphasengebiet bei 401.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$			γ
				I	II	I+II	
HA137b	35.00	0.480	45.3	156.6	117.3	273.8	0.961
HA191b	35.00	0.480	139.0	111.7	102.2	214.0	0.751
HA190b	40.00	0.480	145.2	110.5	101.3	211.7	0.743
HA132b	40.10	0.480	48.4	161.3	118.4	279.7	0.981
HA027b	50.00	0.480	80.4	133.5	116.5	250.0	0.877
HA187b	50.00	0.480	155.2	107.6	102.9	210.5	0.739
HA127b	50.30	0.480	53.0	147.3	118.4	265.7	0.932
HA022b	69.90	0.480	89.2	133.4	112.0	245.4	0.861
HA186b	70.10	0.480	169.0	104.7	101.2	205.8	0.722
HA183b	89.10	0.480	178.3	100.3	101.2	201.5	0.707
HA019b	89.60	0.480	95.4	126.3	113.2	239.5	0.840

Tabelle 8.1p Messungen in der Gasphase bei 401.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M$			γ
				I	II	I+II	
GA093b	12.10	1.958	11.6	156.3	122.1	278.4	0.977
GA234b	16.00	1.958	27.6	143.2	118.8	262.0	0.919
GA231b	18.00	1.958	51.8	123.5	107.1	230.6	0.809
GA226b	19.00	1.958	74.5	107.2	100.7	207.9	0.729
GA223b	19.50	1.958	99.5	90.5	85.8	176.3	0.619

Tabelle 8.1q Messungen in der flüssigen Phase bei 401.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\frac{\text{cm}^3}{\text{g}}}$			γ
				Peak			
				I	II	I+II	
FA098b	10.00	0.480	635.1	46.5	44.8	91.3	0.320
FA092b	12.10	0.480	598.3	50.7	47.3	97.9	0.344
FA089b	13.70	0.480	562.6	52.5	48.9	101.4	0.356
FA235b	16.00	0.480	492.9	57.2	57.1	114.3	0.401
FA230b	18.00	0.480	407.8	67.0	65.3	132.4	0.464
FA227b	19.00	0.480	353.5	72.8	70.4	143.1	0.502
FA222b	19.50	0.480	293.0	82.0	72.1	154.1	0.541

Tabelle 8.2 Das System 1-Decanol + CO₂

Tabelle 8.2a C-H-Streckschwingung 1.Obertonbereich (Eichmessungen)						
FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
H843e1	343.3	38.00	40.351	1.958	86.9	237.2
H253e1	343.3	38.00	9.947	0.480	86.9	238.5
H553e1	343.3	28.00	9.269	0.480	81.1	238.3
H853e1	343.3	28.00	37.538	1.958	81.1	236.6
H163e1	343.3	20.00	34.201	1.958	73.2	238.7
H463e1	343.3	20.00	8.581	0.480	73.2	244.2
H624e1	343.3	30.10	22.308	0.480	191.0	243.3
H715e1	343.4	89.90	21.977	0.480	201.3	227.5
H125e1	343.4	65.30	21.315	0.480	191.0	232.5
H225e1	343.4	35.00	19.216	0.480	172.0	232.8
H173e1	362.9	50.20	39.868	1.958	87.2	233.5
H473e1	362.9	50.20	9.844	0.480	87.2	235.2
H773e1	362.9	40.00	9.392	0.480	82.5	237.2
H183e1	362.9	40.00	38.047	1.958	82.5	235.6
H283e1	362.9	30.00	35.268	1.958	75.8	237.7
H583e1	362.9	30.00	8.448	0.480	75.8	232.2
H934e1	362.9	45.00	22.677	0.480	194.3	243.2
H344e1	362.9	30.00	21.130	0.480	179.4	245.4
H425e1	363.0	88.00	20.893	0.480	194.3	224.0
H725e1	363.0	58.70	20.038	0.480	179.3	232.8
H825e1	363.0	30.00	17.913	0.480	155.9	239.4
H883e1	382.4	54.60	9.294	0.480	84.6	228.8
H293e1	382.4	54.60	38.851	1.958	84.6	234.6
H393e1	382.4	40.00	35.595	1.958	77.0	236.1
H693e1	382.4	40.00	8.725	0.480	77.0	236.0
H993e1	382.4	28.00	7.771	0.480	66.5	243.3
H314e1	382.4	28.00	31.043	1.958	66.5	238.3

Tabelle 8.2a (Forts.)

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
H354e1	382.4	55.00	22.335	0.480	193.4	240.6
H654e1	382.4	35.00	20.469	0.480	174.7	244.1
H754e1	382.4	28.00	19.388	0.480	163.7	246.7
H414e1	402.0	55.10	37.125	1.958	80.3	236.1
H714e1	402.0	55.10	8.982	0.480	80.3	232.9
H124e1	402.0	34.90	7.780	0.480	67.4	240.6
H424e1	402.0	34.90	31.215	1.958	67.4	236.7
H564e1	402.0	60.00	21.948	0.480	189.2	241.7
H664e1	402.0	40.00	19.763	0.480	170.7	241.2
H964e1	402.0	30.00	18.458	0.480	154.9	248.3

Tabelle 8.2b C-H-Kombinationsschwingungen (Eichmessungen)

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
H353e1	343.3	38.00	48.586	0.480	86.9	1164.9
H453e1	343.3	28.00	44.105	0.480	81.1	1133.5
H563e1	343.3	20.00	40.342	0.480	73.2	1148.3
H573e1	362.9	50.20	47.023	0.480	87.2	1123.5
H673e1	362.9	40.00	44.342	0.480	82.5	1119.9
H683e1	362.9	30.00	41.247	0.480	75.8	1133.7
H783e1	382.4	54.60	44.652	0.480	84.6	1099.6
H793e1	382.4	40.00	41.360	0.480	77.0	1118.8
H893e1	382.4	28.00	35.248	0.480	66.5	1103.6
H814e1	402.0	55.10	43.025	0.480	80.4	1115.3
H914e1	402.0	34.90	35.742	0.480	67.4	1105.3

Tabelle 8.2c Messungen in der Gasphase bei 343.3 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
G615e3	KMB	13.00	10.768	1.958	4.9	1124
G233e1	10T	14.00	4.511	1.958	9.7	238
G333e3	KMB	14.00	19.295	1.958	8.8	1124
G523e1	10T	15.00	7.730	1.958	16.6	238
G623e3	KMB	15.00	36.277	1.958	16.5	1124
G913e1	10T	16.00	12.169	1.958	26.1	238
G534e1	10T	17.00	18.122	1.958	38.9	238
G963e1	10T	18.00	25.198	1.958	54.1	238
G134e1	10T	21.00	63.756	1.958	136.8	238
G435e1	10T	21.10	65.950	1.958	141.5	238

Tabelle 8.2d Messungen in der flüssigen Phase bei 343.3 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
F315e1	10T	13.00	66.309	0.480	580.4	238
F433e1	10T	14.00	63.204	0.480	553.3	238
F423e1	10T	15.00	61.315	0.480	536.7	238
F123e1	10T	16.00	58.588	0.480	512.9	238
F834e1	10T	17.00	56.757	0.480	496.8	238
F663e1	10T	18.00	55.672	0.480	487.3	238
F924e1	10T	21.00	40.782	0.480	357.0	238
F135e1	10T	21.10	41.209	0.480	360.7	238

Tabelle 8.2e Messungen in der Gasphase bei 362.9 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
G894e3	KMB	14.50	12.256	1.958	5.6	1124
G694e1	10T	16.00	5.213	1.958	11.2	238
G794e3	KMB	16.00	22.934	1.958	10.4	1124
G981e1	10T	18.00	10.471	1.958	22.5	238
G844e1	10T	19.00	15.916	1.958	34.2	238
G481e1	10T	20.00	23.193	1.958	49.8	238
G744e1	10T	21.00	34.189	1.958	73.4	238
G835e1	10T	22.20	57.548	1.958	123.5	238

Tabelle 8.2f Messungen in der flüssigen Phase bei 362.9 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
F215e1	10T	14.50	67.401	0.480	590.0	238
F394e1	10T	16.00	63.757	0.480	558.1	238
F881e1	10T	18.00	56.525	0.480	494.8	238
F254e1	10T	19.00	54.556	0.480	477.6	238
F581e1	10T	20.00	49.613	0.480	434.3	238
F444e1	10T	21.00	46.260	0.480	404.9	238
F535e1	10T	22.20	38.133	0.480	333.8	238

Tabelle 8.2g Messungen in der Gasphase bei 382.5 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
G884e1	10T	16.50	4.593	1.958	9.9	238
G784e3	KMB	16.50	19.885	1.958	9.0	1124
G584e1	10T	18.00	7.048	1.958	15.1	238
G684e3	KMB	18.00	32.138	1.958	14.6	1124
G413e1	10T	20.00	13.443	1.958	28.8	238
G892e1	10T	22.00	26.484	1.958	56.8	238
G264e1	10T	23.00	41.237	1.958	88.5	238
G345e1	10T	23.60	55.767	1.958	119.7	238

Tabelle 8.2h Messungen in der flüssigen Phase bei 382.5 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
F294e1	10T	16.50	64.676	0.480	566.1	238
F284e1	10T	18.00	61.351	0.480	537.0	238
F313e1	10T	20.00	54.220	0.480	474.6	238
F992e1	10T	22.00	45.569	0.480	398.9	238
F164e1	10T	23.00	40.580	0.480	355.2	238
F935e1	10T	23.60	35.082	0.480	307.1	238

Tabelle 8.2i Messungen in der Gasphase bei 402.0 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
G774e1	10T	18.50	7.557	1.958	16.2	238
G674e3	KMB	18.50	31.338	1.958	14.2	1124
G474e1	10T	20.00	11.046	1.958	23.7	238
G574e3	KMB	20.00	46.366	1.958	21.1	1124
G543e1	10T	23.00	25.943	1.958	55.7	238
G745e1	10T	24.80	56.501	1.958	121.2	238

Tabelle 8.2j Messungen in der flüssigen Phase bei 402.0 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
F184e1	10T	18.50	61.578	0.480	539.0	238
F174e1	10T	20.00	57.528	0.480	503.6	238
F643e1	10T	23.00	45.455	0.480	397.9	238
F445e1	10T	24.80	33.906	0.480	296.8	238

Auswertung der monomeren O-H-Bande

Tabelle 8.2k Messungen im Einphasengebiet bei 343.3 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
H363e3	20.00	0.480	73.2	74.3	64.6	139.0	0.772
H653e3	28.00	0.480	81.1	72.6	68.2	140.8	0.782
H724e3	30.10	0.480	191.0	46.6	53.0	99.7	0.554
H325e3	35.00	0.480	172.0	50.5	53.1	103.5	0.575
H153e3	38.00	0.480	86.9	75.3	68.3	143.6	0.798
H915e3	65.30	0.480	191.0	43.8	34.3	78.1	0.434
H815e3	89.90	0.480	201.3	45.6	52.6	98.2	0.545

Tabelle 8.2l Messungen in der Gasphase bei 343.3 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
G515e3	13.00	1.958	4.9	94.6	76.7	171.4	0.952
G923e3	14.00	1.958	9.7	85.9	75.1	161.0	0.895
G823e3	15.00	1.958	16.6	86.6	75.0	161.6	0.898
G713e3	16.00	1.958	26.1	82.1	72.3	154.4	0.858
G634e3	17.00	1.958	38.9	83.7	74.1	157.8	0.877
G863e3	18.00	1.958	54.1	77.6	68.8	146.4	0.813
G234e3	21.00	1.958	136.8	53.2	52.0	105.2	0.584
G335e3	21.10	1.958	141.5	50.0	48.9	98.9	0.549

Tabelle 8.2m Messungen in der flüssigen Phase bei 343.3 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				Peak			
				I	II	I+II	
F415e3	13.00	0.480	580.4	17.4	25.1	42.5	0.236
F533e3	14.00	0.480	553.3	18.5	25.7	44.3	0.246
F323e3	15.00	0.480	536.7	18.0	26.3	44.3	0.246
F223e3	16.00	0.480	512.9	20.6	27.4	48.0	0.267
F734e3	17.00	0.480	496.8	22.1	28.7	50.8	0.282
F763e3	18.00	0.480	487.3	22.9	29.4	52.3	0.290
F824e3	21.00	0.480	357.0	29.5	36.9	66.4	0.369
F235e3	21.10	0.480	360.7	29.6	35.7	65.4	0.363

Tabelle 8.2n Messungen im Einphasengebiet bei 362.9 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				Peak			
				I	II	I+II	
H483e3	30.00	0.480	75.8	81.6	70.5	152.0	0.845
H244e3	30.00	0.480	179.4	55.2	61.0	116.3	0.646
H925e3	30.00	0.480	155.9	59.8	59.4	119.2	0.662
H873e3	40.00	0.480	82.5	76.2	70.1	146.3	0.813
H144e3	45.00	0.480	194.3	56.1	61.8	117.9	0.655
H373e3	50.20	0.480	85.9	81.4	71.1	152.5	0.847
H625e3	58.70	0.480	179.3	56.4	60.4	116.8	0.649
H525e3	88.00	0.480	194.3	53.0	59.3	112.2	0.624

Tabelle 8.2o Messungen in der Gasphase bei 362.9 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
G994e3	14.50	1.958	5.6	103.6	85.7	189.3	1.000
G594e3	16.00	1.958	11.2	89.0	71.6	160.6	0.892
G191e3	18.00	1.958	22.5	74.2	79.7	153.9	0.855
G944e3	19.00	1.958	34.2	92.2	80.2	172.4	0.958
G381e3	20.00	1.958	49.8	78.3	71.4	149.6	0.831
G644e3	21.00	1.958	73.4	75.0	69.8	144.7	0.804
G735e3	22.20	1.958	123.5	58.4	57.4	115.7	0.643

Tabelle 8.2p Messungen in der flüssigen Phase bei 362.9 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
F115e3	14.50	0.480	590.0	24.2	30.1	54.3	0.302
F494e3	16.00	0.480	558.1	25.2	32.7	57.9	0.322
F781e3	18.00	0.480	494.8	26.8	36.1	62.9	0.349
F154e3	19.00	0.480	477.6	29.0	37.3	66.3	0.368
F681e3	20.00	0.480	434.3	32.5	38.7	71.2	0.396
F544e3	21.00	0.480	404.9	34.2	41.7	75.8	0.421
F635e3	22.20	0.480	333.8	39.8	45.3	85.1	0.473

Tabelle 8.2q Messungen im Einphasengebiet bei 382.5 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
H854e3	28.00	0.480	163.7	65.6	65.3	130.9	0.727
H114e3	28.00	0.480	66.5	83.9	74.2	158.1	0.879
H554e3	35.00	0.480	174.7	66.5	66.9	133.4	0.741
H593e3	40.00	0.480	77.0	80.5	72.1	152.6	0.848
H983e3	54.60	0.480	84.6	84.2	70.5	154.7	0.860
H454e3	55.00	0.480	194.8	64.5	66.9	131.4	0.730

Tabelle 8.2r Messungen in der Gasphase bei 382.5 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
G984e3	16.50	1.958	9.9	93.4	74.7	168.1	0.934
G484e3	18.00	1.958	15.1	96.2	79.3	175.5	0.975
G613e3	20.00	1.958	28.8	88.4	77.2	165.6	0.920
G692e3	22.00	1.958	56.8	80.0	71.3	151.2	0.840
G364e3	23.00	1.958	88.5	77.8	68.1	145.9	0.811
G245e3	23.60	1.958	119.7	64.0	60.6	124.5	0.692

Tabelle 8.2s Messungen in der flüssigen Phase bei 382.5 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
F194e3	16.50	0.480	566.1	32.0	38.9	70.9	0.394
F384e3	18.00	0.480	537.0	33.1	40.2	73.3	0.407
F213e3	20.00	0.480	474.6	36.3	43.2	79.5	0.442
F113e3	22.00	0.480	398.9	41.2	49.0	90.2	0.501
F954e3	23.00	0.480	355.2	46.7	51.6	98.3	0.546
F145e3	23.60	0.480	307.1	49.6	52.5	102.1	0.567

Tabelle 8.2t Messungen im Einphasengebiet bei 402.0 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
H864e3	30.00	0.480	154.9	74.9	70.9	145.7	0.810
H224e3	34.90	0.480	67.4	87.6	74.3	161.9	0.900
H764e3	40.00	0.480	170.7	73.2	69.7	142.9	0.794
H614e3	55.10	0.480	80.3	89.0	71.1	160.1	0.889
H464e3	60.00	0.480	189.2	71.3	70.8	142.1	0.790

Tabelle 8.2u Messungen in der Gasphase bei 402.0 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{\text{Peak}}}$			γ
				I	II	I+II	
G874e3	18.50	1.958	16.2	98.2	80.0	178.2	0.990
G374e3	20.00	1.958	23.7	93.0	78.5	171.5	0.953
G343e3	23.00	1.958	55.7	82.7	74.1	156.8	0.871
G645e3	24.80	1.958	121.2	65.6	63.5	129.1	0.717

Tabelle 8.2v Messungen in der flüssigen Phase bei 402.0 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				Peak			
				I	II	I+II	
F974e3	18.50	0.480	539.0	41.3	45.0	86.3	0.479
F274e3	20.00	0.480	503.6	43.0	48.3	91.3	0.507
F743e3	23.00	0.480	397.9	49.4	52.7	102.1	0.567
F545e3	24.80	0.480	296.8	58.2	58.8	117.0	0.650

Tabelle 8.3 Das System 1-Hexanol + CClF_3

Tabelle 8.3a C-H-Streckschwingung 1. Oberton (Eichmessungen)						
FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
HH034a	323.4	35.10	24.825	1.958	59.5	213.3
HH047a	323.4	32.00	9.259	0.480	86.4	223.3
HH051a	323.4	20.40	34.061	1.958	81.2	214.3
HH054a	323.4	20.40	8.535	0.480	81.2	219.0
HH056a	323.4	45.20	19.380	0.480	193.4	208.8
HH057a	323.4	30.10	18.334	0.480	184.4	207.1
HH050a	323.4	32.00	37.337	1.958	86.4	220.7
HH009a	362.6	50.30	23.680	1.958	58.5	206.8
HH012a	362.6	50.30	5.768	0.480	58.5	205.4
HH017a	362.6	30.00	21.827	1.958	52.7	211.7
HH018a	362.6	17.10	19.432	1.958	45.1	220.0
HH041a	362.6	80.00	76.830	1.958	198.2	198.0
HH044a	362.6	80.00	19.393	0.480	198.2	203.9
HH045a	362.6	50.00	18.179	0.480	184.2	205.6
HH048a	362.6	30.80	17.583	0.480	170.6	214.7
HH049a	362.6	20.10	16.526	0.480	157.8	218.2
HH001a	362.7	25.10	32.268	1.958	75.1	219.6
HH004a	362.7	25.10	7.874	0.480	75.1	218.4
HH007a	362.7	52.00	9.091	0.480	86.6	218.7
HH010a	362.7	52.00	37.004	1.958	86.6	218.3
HH011a	362.7	19.30	30.708	1.958	70.2	223.4
HH014a	362.7	19.30	7.436	0.480	70.2	220.7
HH025a	401.8	69.80	24.667	1.958	58.7	214.6
HH026a	401.8	38.20	22.099	1.958	50.8	222.3
HH033a	401.8	25.30	19.607	1.958	44.5	224.9
HH022a	401.8	71.60	37.819	1.958	86.8	222.7
HH023a	401.8	71.60	9.119	0.480	86.8	219.0

Tabelle 8.3a (Forts.)

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot \lambda \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HH027a	401.8	51.00	8.835	0.480	80.6	228.5
HH030a	401.8	51.00	35.288	1.958	80.6	223.7
HH031a	401.8	36.00	32.685	1.958	74.1	225.5
HH034a	401.8	36.00	8.137	0.480	74.1	228.9
HH037a	401.8	28.30	7.952	0.480	69.1	239.8
HH040a	401.8	28.30	31.193	1.958	69.1	230.5
HH041a	401.8	23.50	29.529	1.958	64.8	232.9
HH044a	401.8	23.50	7.506	0.480	64.8	241.4
HH083a	401.8	89.90	19.817	0.480	192.8	214.1
HH084a	401.8	60.20	18.784	0.480	178.7	219.0
HH087a	401.8	35.10	17.018	0.480	160.4	221.0

Tabelle 8.3b C-H-Kombinationsschwingungen (Eichmessungen)

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot \lambda \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HH046c	323.4	32.00	50.271	0.480	86.4	1212.2
HH055c	323.4	20.40	43.950	0.480	81.2	1127.6
HH037c	323.4	35.10	33.023	0.480	59.5	1156.3
HH013c	362.6	50.30	31.654	0.480	58.5	1127.3
HH014c	362.6	30.00	26.733	0.480	52.7	1056.8
HH021c	362.6	17.10	24.099	0.480	45.1	1113.2
HH005c	362.7	25.10	40.367	0.480	75.1	1119.8
HH006c	362.7	52.00	47.450	0.480	86.6	1141.5

Tabelle 8.3b (Forts.)

FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HH015c	362.7	19.30	39.222	0.480	70.2	1164.0
HH025c	401.8	71.60	47.394	0.480	86.8	1138.2
HH026c	401.8	51.00	43.128	0.480	80.6	1114.8
HH035c	401.8	36.00	39.391	0.480	74.0	1109.0
HH036c	401.8	28.30	37.014	0.480	69.1	1116.0
HH045c	401.8	23.50	35.369	0.480	64.8	1137.1
HH022c	401.8	69.80	31.670	0.480	58.7	1124.0
HH029c	401.8	38.20	27.006	0.480	50.8	1107.5
HH030c	401.8	25.30	24.000	0.480	44.5	1123.6

Tabelle 8.3c Messungen in der Gasphase bei 323.4 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
GH075c	KMB	7.00	18.307	1.958	8.3	1129
GH074c	KMB	8.00	26.685	1.958	12.1	1129
GH073a	10T	8.00	5.485	1.958	12.8	219
GH068c	KMB	10.00	45.312	1.958	20.5	1129
GH067a	10T	10.00	8.982	1.958	20.9	219
GH064a	10T	12.00	12.257	1.958	28.6	219
GH063c	KMB	12.00	62.773	1.958	28.4	1129
GH180a	10T	13.00	14.481	1.958	33.8	219
GH061c	KMB	15.00	23.782	0.480	43.9	1129
GH060a	10T	15.00	19.015	1.958	44.3	219

Tabelle 8.3c (Forts.)

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GH177a	10T	17.00	23.961	1.958	55.9	219
GH173c	KMB	19.00	39.395	0.480	72.7	1129
GH174a	10T	19.00	29.743	1.958	69.4	219
GH057a	10T	20.00	32.336	1.958	75.4	219
GH056c	KMB	20.00	41.690	0.480	76.9	1129
GH171a	10T	21.00	33.765	1.958	78.7	219
GH167c	KMB	23.00	58.363	0.480	107.7	1129
GH168a	10T	23.00	44.494	1.958	103.8	219
GH164a	10T	25.00	55.384	1.958	129.2	219
GH165a	10T	25.00	13.090	0.480	124.5	219
GH160a	10T	27.00	15.898	0.480	151.2	219
GH161a	10T	27.00	68.322	1.958	159.3	219

Tabelle 8.3d Messungen in der flüssigen Phase bei 323.4 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FH078a	10T	7.00	67.688	0.480	643.9	219
FH070a	10T	8.00	66.817	0.480	635.6	219

Tabelle 8.3e Messungen in der Gasphase bei 302.7 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{P}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^{-7}}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GH095c	KWB	7.00	9.211	1.958	4.2	1129
GH088c	KWB	10.00	31.870	1.958	14.4	1129
GH087a	10T	10.00	7.075	1.958	16.5	219
GH086a	10T	12.50	14.570	1.958	54.0	219
GH082a	10T	14.50	23.302	1.958	54.8	219
GH019a	10T	15.50	27.545	1.958	63.8	219
GH016a	10T	15.50	6.864	0.480	65.3	219
GH152a	10T	18.50	16.007	0.480	152.3	219
GH155a	10T	18.50	63.148	1.958	147.5	219

Tabelle 8.3f Messungen in der flüssigen Phase bei 302.7 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^{-7}}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FH092a	10T	7.00	71.182	0.480	677.1	219
FH091a	10T	10.00	66.464	0.480	632.3	219
FH083a	10T	12.50	61.927	0.480	589.1	219
FH079a	10T	14.50	57.500	0.480	547.0	219

Tabelle 8.3g Messungen in der Gasphase bei 401.8 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GH106c	KMB	7.00	16.555	1.958	7.5	1129
GH103c	KMB	9.00	28.159	1.958	12.7	1129
GH098c	KMB	10.00	38.757	1.958	17.5	1129
GH096a	10T	10.00	8.981	1.958	20.9	219
GH199a	10T	12.00	14.953	1.958	34.9	219
GH192a	10T	14.00	27.064	1.958	63.1	219
GH191a	10T	15.30	41.098	1.958	95.8	219

Tabelle 8.3h Messungen in der flüssigen Phase bei 401.8 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FH107a	10T	7.00	71.967	0.480	684.6	219
FH102a	10T	9.00	68.411	0.480	650.8	219
FH099a	10T	10.00	65.695	0.480	625.0	219
FH196a	10T	12.00	59.803	0.480	568.9	219
FH195a	10T	14.00	53.119	0.480	505.3	219
FH188a	10T	15.30	46.730	0.480	444.5	219

Auswertung der monomeren O-H-Bande

Tabelle 8.3i Messungen im Einphasengebiet bei 323.4 K							
FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
HH052b	20.40	1.958	81.2	29.2	29.5	58.7	0.206
HH049b	32.00	1.958	86.4	29.6	30.2	59.8	0.210
HH053b	20.40	0.480	81.2	28.9	33.6	62.5	0.219
HH158b	30.10	0.480	184.4	15.9	21.8	37.7	0.132
HH048b	32.00	0.480	86.4	29.3	34.1	63.4	0.222
HH136b	35.10	0.480	59.5	44.6	45.2	89.7	0.315
HH155b	45.20	0.480	193.4	15.5	21.5	36.9	0.130

Tabelle 8.3j Messungen in der Gasphase bei 323.4 K							
FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
GH076b	7.00	1.958	8.3	101.2	79.0	180.2	0.632
GH072b	8.00	1.958	12.8	87.7	69.8	157.4	0.552
GH066b	10.00	1.958	20.9	68.7	56.7	125.5	0.440
GH065b	12.00	1.958	28.6	59.8	51.5	111.3	0.391
GH181b	13.00	1.958	33.8	51.2	45.9	97.1	0.341
GH140b	14.00	1.958	40.0	46.3	43.1	89.4	0.314
GH059b	15.00	1.958	44.3	43.1	40.7	83.8	0.294
GH176b	17.00	1.958	55.9	36.5	35.4	71.9	0.252
GH175b	19.00	1.958	69.4	31.5	31.9	63.4	0.223
GH058b	20.00	1.958	75.4	30.8	31.1	61.9	0.217
GH169b	23.00	1.958	103.8	23.9	25.6	49.5	0.174
GH163b	25.00	1.958	126.9	21.0	22.8	43.9	0.154
GH162b	27.00	1.958	155.3	18.4	21.7	40.0	0.140

Tabelle 8.3k Messungen in der flüssigen Phase bei 323.4 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$ Peak I II I+II			γ
FH077b	7.00	0.480	643.9	9.4	11.2	20.6	0.072
FH071b	8.00	0.480	635.6	9.8	11.0	20.8	0.073

Tabelle 8.3l Messungen im Einphasengebiet bei 362.7 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$ Peak I II I+II			γ
HH119b	17.10	1.958	45.1	83.9	75.1	159.0	0.558
HH012b	19.30	1.958	70.2	68.9	66.6	135.5	0.475
HH002b	25.10	1.958	75.1	68.9	65.9	134.7	0.473
HH116b	30.00	1.958	52.7	82.1	73.2	155.3	0.545
HH110b	50.30	1.958	58.5	79.9	70.9	150.8	0.529
HH009b	52.00	1.958	86.6	66.0	62.6	128.6	0.451
HH120b	17.10	0.480	45.1	81.8	75.4	157.2	0.552
HH013b	19.30	0.480	70.2	67.8	68.2	136.0	0.477
HH150b	20.10	0.480	157.8	40.3	48.6	88.8	0.312
HH003b	25.10	0.480	75.1	67.9	67.1	135.0	0.474
HH115b	30.00	0.480	52.7	81.9	77.2	159.1	0.558
HH147b	30.80	0.480	170.6	38.9	46.4	85.3	0.299
HH146b	50.00	0.480	184.1	38.3	44.9	83.2	0.292
HH111b	50.30	0.480	58.5	78.0	71.2	149.2	0.523
HH008b	52.00	0.480	86.6	65.0	65.4	130.4	0.458
HH143b	80.00	0.480	198.2	36.2	42.2	78.5	0.275

Tabelle 8.3m Messungen in der Gasphase bei 362.7 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
GH094b	7.00	1.958	4.2	148.1	103.9	252.0	0.884
GH089b	10.00	1.958	16.5	114.9	91.7	206.6	0.725
GH085b	12.50	1.958	34.0	89.7	78.2	167.9	0.589
GH081b	14.50	1.958	54.3	73.0	68.7	141.7	0.497
GH020b	15.30	1.958	64.5	67.1	64.8	131.8	0.463
GH154b	18.50	1.958	149.8	41.2	42.7	83.9	0.294

Tabelle 8.3n Messungen in der flüssigen Phase bei 362.7 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
FH093b	7.00	0.480	677.1	19.3	23.4	42.8	0.150
FH090b	10.00	0.480	632.3	19.9	23.7	43.6	0.153
FH084b	12.50	0.480	589.1	21.0	23.9	44.9	0.157
FH080b	14.50	0.480	547.0	22.7	24.3	47.0	0.165

Tabelle 8.3o Messungen im Einphasengebiet bei 401.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{\text{Peak}}}$			γ
				I	II	I+II	
HH042b	23.50	1.958	64.8	106.9	100.3	207.1	0.727
HH132b	25.30	1.958	44.5	122.7	101.8	224.5	0.788
HH039b	28.30	1.958	69.1	101.7	96.6	198.3	0.696
HH032b	36.00	1.958	74.0	100.6	96.3	196.9	0.691
HH127b	38.20	1.958	50.8	118.3	97.7	216.0	0.758
HH029b	51.00	1.958	80.6	95.6	92.0	187.6	0.658
HH124b	69.80	1.958	58.7	109.6	94.0	203.6	0.714
HH021b	71.60	1.958	86.8	91.5	88.6	180.0	0.632
HH043b	23.50	0.480	64.8	110.8	101.9	212.6	0.746
HH131b	25.30	0.480	44.5	116.4	99.8	216.2	0.759
HH038b	28.30	0.480	69.1	106.2	99.2	205.4	0.721
HH186b	35.10	0.480	160.4	71.0	76.4	147.4	0.517
HH033b	36.00	0.480	74.0	104.2	96.1	200.3	0.703
HH128b	38.20	0.480	50.8	114.1	98.3	212.4	0.745
HH028b	51.00	0.480	80.6	102.4	96.1	198.5	0.697
HH185b	60.20	0.480	178.7	70.3	73.8	144.1	0.506
HH123b	69.80	0.480	58.7	108.6	92.6	201.2	0.706
HH024b	71.60	0.480	86.8	100.8	90.6	191.5	0.672
HH182b	89.90	0.480	192.8	65.0	58.9	123.8	0.435

Tabelle 8.3p Messungen in der Gasphase bei 401.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
GH105b	7.00	1.958	7.5	157.9	113.0	270.8	0.950
GH198b	12.00	1.958	34.9	114.6	96.0	210.5	0.739
GH193b	14.00	1.958	63.1	96.9	90.8	187.7	0.659
GH190b	15.30	1.958	95.8	77.7	77.1	154.8	0.543

Tabelle 8.3q Messungen in der flüssigen Phase bei 401.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
FH108b	7.00	0.480	684.6	36.2	36.8	73.1	0.256
FH101b	9.00	0.480	650.8	38.3	37.1	75.5	0.265
FH100b	10.00	0.480	625.0	38.4	38.6	77.0	0.270
FH197b	12.00	0.480	568.9	31.1	44.7	75.8	0.266
FH194b	14.00	0.480	505.3	43.9	44.8	88.7	0.311
FH189b	15.30	0.480	444.5	48.1	47.1	95.2	0.334

Tabelle 8.4 Das System 1-Decanol + CClF₃

Tabelle 8.4a C-H-Streckschwingungen 1. Obertonbereich (Eichmessungen)						
FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HK075a	382.4	49.90	25.541	1.958	60.0	217.3
HK079a	382.4	30.10	23.264	1.958	53.3	223.1
HK051a	382.5	32.70	73.924	1.958	174.6	216.3
HK054a	382.5	32.70	18.569	0.480	174.6	221.6
HK033a	402.0	59.90	29.907	1.958	70.4	217.2
HK087a	402.0	38.00	73.852	1.958	173.1	217.9
HK090a	402.0	38.00	18.254	0.480	173.1	219.7
HK091a	402.0	30.10	17.551	0.480	164.7	222.0
HK094a	402.0	30.10	71.250	1.958	164.7	221.0
HK047a	402.0	60.40	80.622	1.958	191.9	214.6
HK050a	402.0	60.40	19.360	0.480	191.9	210.2
HK051a	402.0	45.20	19.646	0.480	182.4	224.4
HK054a	402.0	45.20	77.305	1.958	182.4	216.5
HK055a	402.0	34.20	75.466	1.958	172.6	223.3
HK058a	402.0	34.20	18.614	0.480	172.6	224.7
HK073a	402.0	24.00	19.149	1.958	45.8	213.5

Tabelle 8.4b Messungen in der flüssigen Phase bei 343.3 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FK182a	10T	12.20	73.153	0.480	695.9	219
FK224a	10T	12.20	73.352	0.480	697.8	219

Tabelle 8.4c Messungen in der Gasphase bei 343.3 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GK229c	KMB	11.10	17.334	1.958	7.9	1124
GK186c	KMB	12.20	22.975	1.958	10.4	1124
GK185a	10T	12.20	4.261	1.958	9.9	219
GK227a	10T	12.20	4.789	1.958	11.2	219
GK115a	10T	13.05	4.945	1.958	11.5	219
GK117c	KMB	13.05	22.764	1.958	10.3	1124
GK180c	KMB	15.00	32.633	1.958	14.8	1124
GK181c	KMB	15.00	8.601	0.480	15.9	1124
GK297a	10T	18.00	8.888	1.958	20.7	219
GK174c	KMB	20.20	12.919	0.480	23.9	1124
GK175a	10T	20.20	10.105	1.958	23.6	219
GK177c	KMB	20.20	49.181	1.958	22.3	1124
GK292c	KMB	25.00	16.491	0.480	30.6	1124
GK294a	10T	25.00	14.283	1.958	33.3	219
GK222a	10T	30.20	18.359	1.958	42.8	219
GK216a	10T	42.20	29.665	1.958	69.2	219
GK219a	10T	42.20	6.912	0.480	65.8	219

Tabelle 8.4d Messungen in der Gasphase bei 362.9 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GK149a	10T	13.00	5.620	1.958	13.1	219
GK150c	KMB	13.00	26.470	1.958	12.0	1124
GK143a	10T	15.20	8.169	1.958	19.1	219
GK125a	10T	18.00	11.878	1.958	27.7	219
GK126c	KMB	18.00	52.405	1.958	23.8	1124
GK142a	10T	20.00	14.424	1.958	33.6	219
GK139a	10T	20.00	3.422	0.480	32.6	219
GK122a	10T	21.00	15.647	1.958	36.5	219
GK287a	10T	24.10	20.559	1.958	47.9	219
GK135a	10T	28.45	27.668	1.958	64.5	219
GK138a	10T	28.45	6.420	0.480	61.1	219
GK241a	10T	35.00	10.289	0.480	97.9	219
GK242c	KMB	35.00	48.173	0.480	89.3	1124
GK230a	10T	55.00	78.115	1.958	182.2	219
GK233a	10T	55.00	20.083	0.480	191.0	219

Tabelle 8.4e Messungen in der flüssigen Phase bei 362.9 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FK147a	10T	13.00	72.458	0.480	689.3	219
FK146a	10T	15.20	71.391	0.480	679.1	219

Tabelle 8.4f Messungen in der Gasphase bei 382.5 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GK168a	10T	15.00	9.616	1.958	22.4	219
GK281a	10T	19.10	17.463	1.958	40.7	219
GK167a	10T	20.00	20.089	1.958	46.8	219
GK131a	10T	20.10	19.366	1.958	45.2	219
GK162a	10T	25.00	7.907	0.480	75.2	219
GK159a	10T	25.00	34.648	1.958	80.8	219
GK158a	10T	28.10	49.017	1.958	114.3	219
GK155a	10T	28.10	10.971	0.480	104.4	219

Tabelle 8.4g Messung in der flüssigen Phase bei 382.5 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FK171a	10T	15.00	69.866	0.480	664.6	219

Tabelle 8.4h Messungen in der Gasphase bei 402.0 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GK214c	KMB	10.00	13.104	1.958	6.0	1124
GK213c	KMB	14.00	39.898	1.958	18.1	1124
GK212a	10T	14.00	8.617	1.958	20.1	219
GK209a	10T	17.10	16.679	1.958	38.9	219
GK208a	10T	18.00	19.477	1.958	45.4	219
GK201a	10T	19.90	26.158	1.958	61.0	219
GK200a	10T	23.00	43.719	1.958	102.0	219
GK197a	10T	23.00	11.096	0.480	105.6	219
GK259a	10T	25.00	13.783	0.480	131.1	219
GK195a	10T	25.40	66.134	1.958	154.2	219

Tabelle 8.4i Messungen in der flüssigen Phase bei 402.0 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FK214a	10T	10.00	73.939	0.480	703.4	219
FK205a	10T	18.00	63.821	0.480	607.1	219
FK204a	10T	19.90	60.721	0.480	577.6	219

Auswertung der monomeren O-H-Bande

Tabelle 8.4j Messungen in der Gasphase bei 343.2 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
GK226b	12.20	1.958	11.2	69.2	59.1	128.3	0.713
GK184b	12.20	1.958	9.9	83.4	68.7	152.1	0.845
GK116b	13.05	1.958	11.5	74.7	63.1	137.9	0.766
GK179b	15.00	1.958	14.4	82.5	68.2	150.7	0.837
GK296b	18.00	1.958	20.7	68.8	58.4	127.2	0.707
GK176b	20.20	1.958	23.6	65.9	57.3	123.2	0.684
GK295b	25.00	1.958	33.3	57.4	50.6	108.1	0.600
GK223b	30.20	1.958	42.8	49.5	46.3	95.8	0.532
GK217b	42.20	1.958	69.2	36.7	36.9	73.6	0.409

Tabelle 8.4k Messungen in der flüssigen Phase bei 343.2 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
FK183b	12.20	0.480	695.9	9.0	11.3	20.3	0.113
FK225b	12.20	0.480	697.8	9.2	11.4	20.6	0.114

Tabelle 8.41 Messungen in der Gasphase bei 363.0 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
GK148b	13.00	1.958	13.1	86.8	69.0	155.8	0.866
GK144b	15.20	1.958	19.1	76.4	66.7	143.1	0.795
GK124b	18.00	1.958	27.7	70.5	60.3	130.8	0.727
GK141b	20.00	1.958	33.6	70.0	60.9	130.9	0.727
GK123b	21.00	1.958	36.5	65.7	57.9	123.6	0.687
GK288b	24.10	1.958	47.9	59.7	54.3	114.1	0.634
GK136b	28.45	1.958	64.5	52.5	50.3	102.7	0.571
GK231b	55.00	1.958	182.2	31.5	35.4	66.9	0.372

Tabelle 8.4m Messungen in der flüssigen Phase bei 363.0 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
FK147b	13.00	0.480	689.3	13.3	16.8	30.1	0.167
FK145b	15.20	0.480	679.1	13.3	16.6	29.9	0.166

Tabelle 8.4n Messungen im Einphasengebiet bei 382.5 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
HK152b	32.70	1.958	174.6	39.4	39.4	78.8	0.438
HK153b	32.70	0.480	174.6	35.3	39.5	74.8	0.416

Tabelle 8.4o Messungen in der Gasphase bei 382.5 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
GK169b	15.00	1.958	22.4	77.9	65.9	143.8	0.799
GK282b	19.10	1.958	40.7	72.6	63.5	136.1	0.756
GK166b	20.00	1.958	46.8	68.3	62.4	130.7	0.726
GK132b	20.10	1.958	45.2	69.1	61.6	130.7	0.726
GK160b	25.00	1.958	80.0	57.1	56.4	113.5	0.630
GK157b	28.10	1.958	114.3	46.7	49.7	96.4	0.536

Tabelle 8.4p Messung in der flüssigen Phase bei 382.5 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
FK170b	15.00	0.480	664.6	19.4	23.0	42.4	0.236

Tabelle 8.4q Messungen im Einphasengebiet bei 402.0 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
HK193b	30.10	1.958	164.7	47.2	45.3	92.5	0.514
HK256b	34.20	1.958	172.6	47.4	45.4	92.7	0.515
HK188b	38.00	1.958	173.1	45.6	44.9	90.5	0.503
HK253b	45.20	1.958	182.4	45.4	43.0	88.4	0.491
HK133b	59.90	1.958	70.4	72.4	62.9	135.3	0.752
HK248b	60.40	1.958	191.9	42.5	40.3	82.8	0.460
HK192b	30.10	0.480	164.7	47.1	51.2	98.2	0.546
HK257b	34.20	0.480	172.6	48.5	50.0	98.5	0.547
HK189b	38.00	0.480	173.1	47.3	50.1	97.4	0.541
HK252b	45.20	0.480	182.4	46.9	49.4	96.3	0.535
HK249b	60.40	0.480	191.9	44.5	46.7	91.2	0.507

Tabelle 8.4r Messungen in der Gasphase bei 402.0 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
GK211b	14.00	1.958	20.1	85.7	71.4	157.0	0.872
GK210b	17.10	1.958	38.9	76.7	66.1	142.8	0.793
GK207b	18.00	1.958	45.4	74.6	66.5	141.1	0.784
GK202b	19.90	1.958	61.0	70.4	64.7	135.1	0.751
GK199b	23.00	1.958	102.0	57.7	57.5	115.1	0.640

Tabelle 8.4s Messungen in der flüssigen Phase bei 402.0 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
FK215b	10.00	0.480	703.4	24.2	29.4	53.6	0.298
FK206b	18.00	0.480	607.1	26.5	30.7	57.2	0.318
FK203b	19.90	0.480	577.6	27.1	30.7	57.9	0.322

Tabelle 8.5 Das System 1-Hexanol + SF₆

Tabelle 8.5a Messungen in der Gasphase bei 323.4 K						
FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GD116c	KMB	10.00	12.330	1.958	5.6	1129
GD103c	KMB	10.10	12.294	1.958	5.6	1129
GD038a	10T	10.20	2.425	1.958	5.7	219
GD039c	KMB	10.20	11.886	1.958	5.4	1129
GD042c	KMB	15.00	14.128	1.958	6.4	1129
GD118c	KMB	15.00	13.198	1.958	6.0	1129
GD156c	KMB	18.00	13.150	1.958	5.9	1129
GD129c	KMB	20.00	13.247	1.958	6.0	1129
GD126c	KMB	30.00	13.701	1.958	6.2	1129
GD159c	KMB	30.00	13.858	1.958	6.3	1129
GD125c	KMB	40.00	13.365	1.958	6.0	1129
GD160c	KMB	40.00	12.448	1.958	5.6	1129
GD122c	KMB	50.00	13.049	1.958	5.9	1129
GD163c	KMB	50.00	11.760	1.958	5.3	1129
GD121c	KMB	60.00	12.223	1.958	5.5	1129
GD164c	KMB	60.00	11.336	1.958	5.1	1129
GD167c	KMB	70.00	10.865	1.958	4.9	1129

Tabelle 8.5b Messungen in der flüssigen Phase bei 362.8 K						
FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FD054a	10T	6.00	76.171	0.480	724.6	219
FD229a	10T	8.00	76.890	0.480	731.4	219

Tabelle 8.5c Messungen in der Gasphase bei 362.8 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GD057c	KMB	6.00	6.286	1.958	2.9	1129
GD226c	KMB	8.00	14.200	1.958	6.5	1129
GD231a	10T	8.80	4.022	1.958	9.4	219
GD052a	10T	9.00	4.593	1.958	10.7	219
GD049a	10T	10.00	5.217	1.958	12.2	219
GD022a	10T	12.00	6.901	1.958	16.1	219
GD082a	10T	13.00	7.263	1.958	16.9	219
GD019a	10T	15.00	8.187	1.958	19.1	219
GD079a	10T	18.10	9.104	1.958	21.2	219
GD131a	10T	20.00	9.100	1.958	21.2	219
GD012a	10T	21.00	9.742	1.958	22.7	219
GD105a	10T	25.00	9.908	1.958	23.1	219
GD009a	10T	28.00	10.507	1.958	24.5	219
GD072a	10T	28.25	10.437	1.958	24.3	219
GD073c	KMB	28.25	50.195	1.958	22.8	1129
GD138a	10T	30.00	10.382	1.958	24.2	219
GD169a	10T	30.00	10.741	1.958	25.0	219
GD111a	10T	35.00	10.614	1.958	24.8	219
GD001a	10T	39.20	10.688	1.958	24.9	219
GD176a	10T	40.00	10.927	1.958	25.5	219
GD141a	10T	40.00	10.653	1.958	24.8	219
GD114a	10T	45.00	10.844	1.958	25.3	219
GD179a	10T	45.00	10.579	1.958	24.7	219
GD144a	10T	50.00	10.224	1.958	23.8	219
GD115a	10T	55.00	9.704	1.958	22.6	219
GD182a	10T	55.00	10.303	1.958	24.0	219
GD147a	10T	60.00	9.601	1.958	22.4	219
GD185a	10T	65.00	9.671	1.958	22.6	219
GD150a	10T	70.00	9.222	1.958	21.5	219

Tabelle 8.5d Messungen in der Gasphase bei 401.9 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GD070c	KMB	6.00	11.512	1.958	5.2	1129
GD063c	KMB	8.00	20.398	1.958	9.3	1129
GD061a	10T	10.00	7.942	1.958	18.5	219
GD220a	10T	11.10	10.589	1.958	24.7	219
GD225a	10T	13.00	14.180	1.958	33.1	219
GD216a	10T	16.00	19.559	1.958	45.6	219
GD213a	10T	16.00	4.544	0.480	43.2	219
GD034a	10T	17.00	4.970	0.480	47.3	219
GD037a	10T	17.00	20.927	1.958	48.8	219
GD088a	10T	17.10	20.978	1.958	48.9	219
GD091a	10T	19.00	23.467	1.958	54.7	219
GD092a	10T	19.00	5.845	0.480	55.6	219
GD033a	10T	20.10	6.044	0.480	57.5	219
GD030a	10T	20.10	25.116	1.958	58.6	219
GD096a	10T	25.20	31.025	1.958	72.4	219
GD095a	10T	25.20	7.659	0.480	72.9	219
GD210a	10T	30.10	8.149	0.480	77.5	219
GD207a	10T	30.10	36.159	1.958	84.3	219
GD100a	10T	35.00	9.059	0.480	86.2	219
GD099a	10T	35.00	37.290	1.958	87.0	219
GD203a	10T	42.20	9.628	0.480	91.6	219
GD206a	10T	42.20	39.863	1.958	93.0	219
GD188a	10T	50.00	40.609	1.958	94.7	219
GD189a	10T	50.00	9.157	0.480	87.1	219
GD193a	10T	60.10	8.819	0.480	83.9	219
GD195a	10T	60.10	38.794	1.958	90.5	219
GD198a	10T	70.00	36.661	1.958	85.5	219
GD199a	10T	70.00	8.496	0.480	80.8	219

Tabelle 8.5e Messungen in der flüssigen Phase bei 401.9 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FD067a	10T	6.00	76.816	0.480	730.7	219
FD066a	10T	8.00	75.517	0.480	718.4	219
FD058a	10T	10.00	73.532	0.480	699.5	219
FD217a	10T	11.10	74.112	0.480	705.0	219

Auswertung der monomeren O-H-Bande

Tabelle 8.5f Messungen in der Gasphase bei 323.4 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			χ
				I	Peak II	I+II	
GD117b	10.00	1.958	5.6	116.0	82.7	198.7	0.697
GD040b	10.20	1.958	5.7	111.3	81.3	192.6	0.676
GD119b	15.00	1.958	6.0	116.4	84.6	201.0	0.705
GD157b	18.00	1.958	6.0	115.2	85.5	200.6	0.704
GD128b	20.00	1.958	6.0	121.3	90.5	211.8	0.743
GD127b	30.00	1.958	6.2	122.0	91.5	213.5	0.749
GD161b	40.00	1.958	5.7	126.0	88.5	214.5	0.753
GD162b	50.00	1.958	5.3	128.6	89.4	218.1	0.765
GD123b	50.00	1.958	5.9	126.4	90.3	216.7	0.760
GD165b	60.00	1.958	5.2	123.2	88.9	212.1	0.744
GD166b	70.00	1.958	4.9	122.2	87.2	209.4	0.735

Tabelle 8.5g Messungen in der Gasphase bei 362.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
GD056b	6.00	1.958	2.9	153.9	104.6	258.5	0.907
GD227b	8.00	1.958	6.5	155.0	110.7	265.7	0.932
GD051b	9.00	1.958	10.7	118.2	86.7	204.9	0.719
GD050b	10.00	1.958	12.2	126.3	94.3	220.6	0.774
GD021b	12.00	1.958	16.1	112.5	84.1	196.7	0.690
GD081b	13.00	1.958	16.9	116.3	87.9	204.3	0.717
GD020b	15.00	1.958	19.1	109.2	83.7	192.9	0.677
GD080b	18.10	1.958	21.2	109.7	84.7	194.4	0.682
GD132b	20.00	1.958	21.2	109.4	83.4	192.8	0.676
GD011b	21.00	1.958	22.7	103.9	80.0	183.9	0.645
GD010b	28.00	1.958	24.5	104.1	79.8	183.9	0.645
GD071b	28.25	1.958	24.3	109.2	82.0	191.2	0.671
GD137b	30.00	1.958	24.2	110.1	83.7	193.8	0.680
GD170b	30.00	1.958	25.0	104.3	80.0	184.3	0.646
GD002b	39.20	1.958	24.9	103.7	79.0	182.7	0.641
GD142b	40.00	1.958	24.8	108.2	82.2	190.3	0.668
GD175b	40.00	1.958	25.5	102.3	77.7	180.0	0.631
GD180b	45.00	1.958	24.7	105.8	78.5	184.3	0.647
GD143b	50.00	1.958	23.8	109.8	82.2	192.0	0.674
GD181b	55.00	1.958	24.0	107.2	79.2	186.4	0.654
GD148b	60.00	1.958	22.4	115.0	87.0	202.0	0.709
GD186b	65.00	1.958	22.6	109.2	81.7	190.9	0.670
GD149b	70.00	1.958	21.5	113.6	85.0	198.6	0.697

Tabelle 8.5h Messungen in der flüssigen Phase bei 362.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				Peak			
				I	II	I+II	
FD055b	6.00	0.480	724.6	18.2	23.9	42.1	0.148
FD228b	8.00	0.480	731.4	19.1	22.6	41.7	0.146

Tabelle 8.5i Messungen in der Gasphase bei 401.9 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				Peak			
				I	II	I+II	
GD069b	6.00	1.958	5.2	163.2	114.4	277.7	0.974
GD064b	8.00	1.958	9.3	164.8	119.8	284.6	0.999
GD060b	10.00	1.958	18.5	126.0	95.3	221.3	0.776
GD219b	11.10	1.958	24.7	125.4	94.3	219.7	0.771
GD224b	13.00	1.958	33.1	121.7	95.8	217.5	0.763
GD215b	16.00	1.958	45.6	112.7	91.3	204.0	0.716
GD036b	17.00	1.958	48.8	108.3	88.5	196.9	0.691
GD090b	19.00	1.958	54.7	106.5	90.4	196.9	0.691
GD031b	20.10	1.958	58.6	101.1	87.1	188.2	0.660
GD097b	25.20	1.958	72.4	93.7	82.9	176.5	0.619
GD208b	30.10	1.958	84.3	85.5	78.1	163.6	0.574
GD098b	35.00	1.958	87.0	84.5	78.3	162.7	0.571
GD205b	42.20	1.958	93.0	80.9	74.5	155.4	0.545
GD187b	50.00	1.958	94.7	79.9	74.4	154.3	0.541
GD196b	60.10	1.958	90.5	82.8	75.1	157.9	0.554
GD197b	70.00	1.958	85.5	85.0	75.5	160.5	0.563

Tabelle 8.5j Messungen in der flüssigen Phase bei 401.9 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}{\text{Peak}}}$			γ
				I	II	I+II	
FD068b	6.00	0.480	730.7	33.9	35.4	69.3	0.243
FD065b	8.00	0.480	718.4	33.1	36.7	69.7	0.245
FD059b	10.00	0.480	699.5	34.3	36.8	71.1	0.250
FD218b	11.10	0.480	705.0	34.0	37.9	71.9	0.252

Tabelle 8.6 Das System 1-Decanol + SF₆

Tabelle 8.6a Messungen in der Gasphase bei 362.8 K						
FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \lambda \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GG073c	KMB	10.00	9.563	1.958	4.3	1124
GG070c	KMB	16.00	15.966	1.958	7.3	1124
GG069c	KMB	20.00	18.665	1.958	8.5	1124
GG066c	KMB	30.00	21.749	1.958	9.9	1124
GG065c	KMB	40.00	21.751	1.958	9.9	1124
GG062c	KMB	50.00	22.257	1.958	10.1	1124
GG060a	10T	62.80	4.554	1.958	10.6	219
GG061c	KMB	62.80	21.716	1.958	9.9	1124

Tabelle 8.6b Messungen in der Gasphase bei 401.9 K						
FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \lambda \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GG046c	KMB	9.70	10.889	1.958	4.9	1124
GG021c	KMB	10.00	11.487	1.958	5.2	1124
GG017a	10T	15.05	7.410	1.958	17.3	219
GG039a	10T	20.00	10.458	1.958	24.4	219
GG038a	10T	30.00	13.994	1.958	32.6	219
GG016a	10T	30.00	14.163	1.958	33.0	219

Tabelle 8.6b (Forts.)

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GG024a	10T	40.00	15.461	1.958	36.1	219
GG001a	10T	40.00	15.662	1.958	36.5	219
GG030a	10T	50.00	15.538	1.958	36.2	219
GG008a	10T	55.00	15.897	1.958	37.1	219
GG031a	10T	70.00	14.958	1.958	34.9	219
GG009a	10T	70.00	15.124	1.958	35.3	219

Auswertung der monomeren O-H-Bande

Tabelle 8.6c Messungen in der Gasphase bei 362.8 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	Peak II	I+II	
GG072b	10.00	1.958	4.3	118.8	83.9	202.6	1.000
GG071b	16.00	1.958	7.3	111.2	79.6	190.8	1.000
GG068b	20.00	1.958	8.5	108.0	79.3	187.3	1.000
GG067b	30.00	1.958	9.9	99.1	74.2	173.3	0.963
GG064b	40.00	1.958	9.9	112.3	78.6	190.8	1.000
GG063b	50.00	1.958	10.1	102.8	74.1	176.9	0.983
GG059b	62.80	1.958	9.8	105.1	71.0	176.0	0.978

Tabelle 8.6d Messungen in der Gasphase bei 401.9 K

FILE	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B^{\lambda*} \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$			γ
				I	II	I+II	
GG045b	9.70	1.958	4.9	115.6	81.3	196.9	1.000
GG022b	10.00	1.958	5.2	105.1	72.6	177.7	0.987
GG018b	15.05	1.958	17.3	82.8	60.1	142.9	0.794
GG040b	20.00	1.958	24.4	85.8	64.2	150.1	0.834
GG037b	30.00	1.958	32.6	84.4	64.3	148.7	0.826
GG015b	30.00	1.958	33.0	80.8	61.4	142.2	0.790
GG023b	40.00	1.958	36.1	83.0	62.9	145.8	0.810
GG002b	40.00	1.958	36.5	79.5	60.2	139.6	0.776
GG029b	50.00	1.958	36.2	83.6	63.4	146.9	0.816
GG007b	55.00	1.958	37.1	76.9	56.6	133.6	0.742
GG032b	70.00	1.958	34.9	84.1	62.9	147.0	0.817
GG010b	70.00	1.958	37.1	80.5	58.5	139.0	0.772

Tabelle 8.7 Das System Hexan + CO₂

Tabelle 8.7a C-H-Streckschwingung 1. Obertonbereich (Eichmessungen)						
FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HC022a	323.4	50.00	15.167	0.480	104.4	302.7
HC027a	323.4	30.10	14.407	0.480	96.0	312.7
HC033a	323.4	13.00	12.279	0.480	78.6	325.5
HC028a	323.4	20.00	13.540	0.480	88.6	318.4
HC003a	362.6	70.00	14.908	0.480	101.7	305.4
HC004a	362.6	50.20	13.895	0.480	94.2	307.3
HC009a	362.6	34.90	12.978	0.480	85.4	316.6
HC010a	362.6	27.00	11.822	0.480	78.0	315.8
HC015a	401.8	69.90	13.532	0.480	96.1	293.4
HC016a	401.8	50.00	12.301	0.480	84.0	305.1
HC021a	401.8	40.10	11.756	0.480	77.0	318.1

Tabelle 8.7b Messungen in der Gasphase bei 323.4 K						
FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
GC046a	10T	7.00	6.432	1.958	10.6	311
GC045a	10T	7.60	8.013	1.958	13.2	311
GC038a	10T	7.80	8.726	1.958	14.3	311
GC037a	10T	8.20	11.977	1.958	19.6	311

Tabelle 8.7c Messungen in der flüssigen Phase bei 323.4 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FC047a	10T	7.00	49.273	0.480	330.1	311
FC042a	10T	7.60	37.617	0.480	252.0	311
FC041a	10T	7.80	34.957	0.480	234.2	311
FC034a	10T	8.20	23.651	0.480	158.4	311

Tabelle 8.7d Messungen in der Gasphase bei 362.6 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GC049a	10T	7.00	2.977	0.480	19.9	311
GC050a	10T	7.00	11.937	1.958	19.6	311
GC051a	10T	8.00	14.482	1.958	23.8	311

Tabelle 8.8 Das System Hexan + CClF_3

Tabelle 8.8a C-H-Streckschwingung 1. Obertonbereich (Eichmessungen)						
FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
HB027a	323.4	45.10	22.949	0.480	149.0	320.9
HB028a	323.4	30.40	22.118	0.480	141.9	324.7
HB034a	323.4	10.00	19.647	0.480	123.0	332.8
HB001a	362.6	69.80	22.641	0.480	146.7	321.5
HB004a	362.6	49.60	21.731	0.480	139.0	325.7
HB005a	362.6	49.60	88.864	1.958	139.0	326.6
HB009a	362.6	30.00	20.249	0.480	127.4	331.1
HB010a	362.6	20.00	18.834	0.480	117.2	334.8
HB015a	401.8	69.70	21.802	0.480	141.3	321.5
HB016a	401.8	50.10	20.444	0.480	132.3	321.9
HB021a	401.8	30.30	18.403	0.480	117.4	326.6

Tabelle 8.8b Messungen in der Gasphase bei 362.6 K						
FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GB047a	10T	5.00	16.510	1.958	25.8	327
GB041a	10T	5.70	28.227	1.958	44.1	327
GB037a	10T	6.90	44.228	1.958	69.1	327
GB039a	10T	7.20	45.563	1.958	71.2	327

Tabelle 8.7c Messungen in der flüssigen Phase bei 323.4 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FB046a	10T	5.00	51.341	0.480	327.1	327
FB043a	10T	5.70	33.256	0.480	211.9	327

Tabelle 8.7d Messungen in der Gasphase bei 362.6 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GB058a	10T	5.00	4.543	0.480	28.9	327
GB059a	10T	5.00	17.828	1.958	27.8	327
GB056a	10T	6.00	22.881	1.958	35.7	327
GB057a	10T	6.00	5.913	0.480	37.7	327
GB052a	10T	6.40	6.183	0.480	39.4	327
GB053a	10T	6.40	25.043	1.958	39.1	327
GB050a	10T	7.00	27.914	1.958	43.6	327
GB051a	10T	7.00	6.924	0.480	44.1	327

Tabelle 8.9 Das System Hexan + SF₆

Tabelle 8.9a C-H-Streckschwingung 1. Obertonbereich (Eichmessungen)						
FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{MPa}$	$\frac{A \cdot 10^7}{cm}$	$\frac{D}{cm}$	$\frac{c \cdot 10^3}{g \cdot cm^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{cm^3 \cdot g^{-1}}$
HE028a	323.4	9.90	14.840	0.480	91.3	338.6
HE029a	323.4	20.00	15.744	0.480	99.7	329.0
HE034a	323.4	40.00	16.756	0.480	108.9	320.6
HE035a	323.4	70.00	17.652	0.480	117.2	313.8
HE016a	362.6	22.05	14.533	0.480	90.3	335.3
HE017a	362.6	32.00	15.447	0.480	97.0	331.8
HE022a	362.6	53.00	16.338	0.480	106.1	320.8
HE023a	362.6	70.00	17.076	0.480	111.1	320.1
HE002a	401.9	35.00	59.646	1.958	90.2	337.8
HE003a	401.9	35.00	14.539	0.480	90.2	335.8
HE006a	401.9	45.00	14.991	0.480	95.7	326.4
HE010a	401.9	55.00	15.547	0.480	100.0	323.9
HE011a	401.9	70.00	16.398	0.480	105.2	324.7

Tabelle 8.10 Das System Decan + CClF_3

Tabelle 8.10a C-H-Streckschwingung 1. Obertonbereich (Eichmessungen)						
FILE	$\frac{T}{K}$	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
HF001a	343.0	16.10	21.187	0.480	143.2	308.2
HF006a	343.0	30.00	22.951	0.480	156.6	305.3
HF021a	343.1	56.20	24.431	0.480	170.8	298.0
HF022a	343.1	10.60	19.596	0.480	133.3	306.3
HF007a	362.6	39.00	22.863	0.480	156.7	304.0
HF012a	362.6	48.90	23.598	0.480	162.9	301.8
HF013a	382.3	33.10	21.296	0.480	146.3	303.3
HF017a	382.5	60.00	23.274	0.480	162.9	297.7

Tabelle 8.10b Messungen in der Gasphase bei 343.1 K						
FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GF039a	10T	5.80	3.222	1.958	5.4	303
GF034a	10T	6.00	4.360	1.958	7.3	303
GF033a	10T	6.40	7.669	1.958	12.9	303

Tabelle 8.10c Messungen in der flüssigen Phase bei 343.1 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \lambda 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FF038a	10T	5.80	57.865	0.480	397.9	303
FF035a	10T	6.00	53.029	0.480	364.6	303
FF031a	10T	6.40	44.384	0.480	305.2	303
FF029a	10T	6.80	30.516	0.480	209.8	303

Tabelle 8.10d Messungen in der Gasphase bei 382.4 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \lambda 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
GF060a	10T	6.30	4.393	1.958	7.4	303
GF055a	10T	7.80	10.254	1.958	17.3	303
GF053a	10T	8.30	13.764	1.958	23.2	303
GF048a	10T	8.70	18.101	1.958	30.5	303
GF045a	10T	9.10	25.414	1.958	42.8	303
GF040a	10T	9.30	30.520	1.958	51.4	303

Tabelle 8.10e Messungen in der flüssigen Phase bei 382.4 K

FILE	Spk.- ber.	$\frac{p}{\text{MPa}}$	$\frac{A \cdot 10^7}{\text{cm}}$	$\frac{D}{\text{cm}}$	$\frac{c \cdot 10^3}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{B \cdot 10^7 / M}{\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}}$
FF059a	10T	6.30	69.762	0.480	479.7	303
FF056a	10T	7.80	57.848	0.480	397.7	303
FF052a	10T	8.30	53.661	0.480	369.0	303
FF049a	10T	8.70	48.868	0.480	336.0	303
FF044a	10T	9.10	42.252	0.480	290.5	303
FF041a	10T	9.30	39.395	0.480	270.9	303

Verzeichnis der Abbildungen

	Seite
1.1 Phasengleichgewichte in fluiden Zweistoffsystemen	4
a,c,e,g: pT_x -Zustandsflächen	
b,d,f,h: $p(T)$ -Projektionen	
1.2 $p(T)$ -Diagramm für den Fall 3 in der Abb. 1.1f	6
1.3 Phasenverhalten in fluiden Zweistoffsystemen	8
a,b: $p(T)$ -Projektionen	
c,d: $p(x_2)$ -Isothermen	
e,f: $p(\log c_2)$ -Isothermen	
2.1 Schematische Darstellung der Gesamtapparatur	16
2.2 Vertikaler Schnitt durch die optische Hochdruck- zelle	19
3.1 Spektrenüberblick	28
3.2 Beispielspektrum für den 1. Obertonbereich der C-H-Streckschwingung	35
3.3 Beispielspektrum für den Kombinationsbereich	35
3.4 Durch die Stellung der O-H-Gruppe hervorgerufenes Konformerengleichgewicht	38
3.5 Auswertung der monomeren O-H-Bande am Beispiel 1-Decanol + $CClF_3$ in der Gasphase: (a) Abziehen der Gerüstschwingung; (b) Trennung der Konformerenbanden	43
3.6 Auswertung der monomeren O-H-Bande am Beispiel 1-Hexanol + $CClF_3$ in der Gasphase: (a) Abziehen der Gerüstschwingung; (b) Trennung der Konformerenbanden	45
3.7 Auswertung der monomeren O-H-Bande am Beispiel 1-Decanol + CO_2 im Homogenen: (a) Abziehen der Gerüstschwingung; (b) Trennung der Konformerenbanden	47
3.8 Auswertung der monomeren O-H-Bande am Beispiel 1-Decanol + $CClF_3$ in der flüssigen Phase: (a) Abziehen der Gerüstschwingung; (b) Trennung der Konformerenbanden	48

	Seite
4.1 Abhängigkeit des integrierten molaren Absorptionskoeffizienten der monomeren O-H-Bande von der Alkoholkonzentration: (a) 1-Decanol; (b) 1-Hexanol	60
4.2 p(log c)-Diagramm des Systems 1-Hexanol + CO ₂ Gesamtkonzentrationen bei drei Temperaturen	62
4.3 p(log c)-Diagramme des Systems 1-Hexanol + CO ₂ Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen; (a) 323,4 K; (b) 362,7 K; (c) 401,8 K	63/ 64
4.4 p(log c)-Diagramm des Systems 1-Decanol + CO ₂ Gesamtkonzentrationen bei vier Temperaturen	66
4.5 p(log c)-Diagramme des Systems 1-Decanol + CO ₂ Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen; (a) 343,3 K; (b) 362,9 K; (c) 382,5 K; (d) 402,0 K	68/ 69
4.6 p(log c)-Diagramm des Systems 1-Hexanol + CClF ₃ Gesamtkonzentrationen bei drei Temperaturen	71
4.7 p(log c)-Diagramme des Systems 1-Hexanol + CClF ₃ Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen; (a) 323,4 K; (b) 362,7 K; (c) 401,8 K	74/ 75
4.8 p(log c)-Diagramm des Systems 1-Decanol + CClF ₃ Gesamtkonzentrationen bei vier Temperaturen	77
4.9 p(log c)-Diagramme des Systems 1-Decanol + CClF ₃ Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen; (a) 343,3 K; (b) 362,9 K; (c) 382,5 K; (d) 402,0 K	79/ 80
4.10 p(log c)-Diagramm des Systems 1-Hexanol + SF ₆ Gesamtkonzentrationen bei drei Temperaturen	82
4.11 p(log c)-Diagramme des Systems 1-Hexanol + SF ₆ Gesamt-, Monomeren- und Assoziatkonzentrationen; (a) 362,8 K; (b) 401,9 K	84
4.12 p(log c)-Diagramm des Systems 1-Decanol + SF ₆ Gesamtkonzentrationen bei zwei Temperaturen	86
5.1 p(log c(1-Hexanol))-Diagramm für drei Gase bei 323,4 K	88
5.2 p(log c(1-Hexanol))-Diagramm für drei Gase bei 362,7 K	90
5.3 p(log c(1-Hexanol))-Diagramm für drei Gase bei 401,8 K	91

	Seite
5.4 $p(\log c(1\text{-Decanol}))$ -Diagramm für drei Gase bei 362,9 K	93
5.5 $p(\log c(1\text{-Decanol}))$ -Diagramm für drei Gase bei 402,0 K	94
5.6 $\rho(\text{Gas})(\log c(\text{Alkohol}))$ -Diagramm (ρ in $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$): (a) 363 K; (b) 402 K	98
5.7 $\rho(\text{Gas})(\log c(\text{Alkohol}))$ -Diagramm (ρ in $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$): (a) 363 K; (b) 402 K	101
5.8 $p(\log c)$ -Diagramm für das System Decan + CO_2	109
5.9 $p(\log c)$ -Diagramm für das System Decan + CClF_3	110
5.10 Monomere O-H-Banden des Systems 1-Decanol + CO_2 bei zwei verschiedenen Gasdichten	112
5.11 Monomere O-H-Banden des Systems 1-Hexanol + CO_2 bei zwei verschiedenen Gasdichten	114
5.12 Monomere O-H-Banden des Systems 1-Hexanol + CClF_3 bei drei verschiedenen Gasdichten	115
5.13 Abhängigkeit des integrierten molaren Absorp- tionskoeffizienten der monomeren O-H-Bande von der Alkoholkonzentration in der flüssigen Phase: (a) 1-Decanol; (b) 1-Hexanol	119
5.14 $\gamma(c(1\text{-Decanol}))$ -Diagramme für die 1-Decanolssysteme: (a) CO_2 ; (b) CClF_3	122
5.15 $\gamma(c(1\text{-Hexanol}))$ -Diagramme für die 1-Hexanolssysteme: (a) CO_2 ; (b) CClF_3 ; (c) SF_6	124/ 125
6.1 Berechnungen am System 1-Hexanol + CO_2 : (a) 323,4 K; (b) 362,7 K; (c) 401,8 K	142/ 143
6.2 Berechnungen am System 1-Decanol + CO_2 : (a) 343,3 K; (b) 362,9 K; (c) 382,5 K; (d) 402,0 K	145/ 146
6.3 Berechnungen am System 1-Hexanol + CClF_3 (a) 323,4 K; (b) 362,7 K; (c) 401,8 K	148/ 149
6.4 Berechnungen am System 1-Decanol + CClF_3 (a) 343,3 K; (b) 362,9 K; (c) 382,5 K; (d) 402,0 K	150/ 151

Verzeichnis der Tabellen

	Seite
4.1	Untersuchte Phasengleichgewichte 56
4.2	B^λ/M für den 1. Oberton der C-H-Streckschwin- 58 gung und die Kombinationsschwingungen
4.3	Barotropie im System 1-Hexanol + $CClF_3$ 72
4.4	Barotropie im System 1-Decanol + $CClF_3$ 76
4.5	Barotropie im System 1-Hexanol + SF_6 81
5.1	Dichten von 1-Hexanol und 1-Decanol bei 1atm 102
5.2	Ausgewählte Phasengleichgewichte mit einem Alkan 104 als schwerflüchtiger Komponente
5.3	Ausgewählte Phasengleichgewichte mit einem 105 Alkanol als schwerflüchtiger Komponente
6.1	Kritische Daten der untersuchten Substanzen 133
6.2a	Siedegleichgewichtsdaten für 1-Hexanol 134
6.2b	Siedegleichgewichtsdaten für 1-Decanol 134
6.3a	Reinstoffparameter für die Redlich-Kwong- 135 Zustandsgleichung
6.3b	Reinstoffparameter für die Deiters-Zustands- 136 gleichung
6.4	Aus den Reinstoffparametern der Deiters-Zustands- 136 gleichung berechnete Kontaktzahlverhältnisse und Mischbarkeitsparameter
6.5a	Parameter der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung für 139 die binären Mischungen
6.5b	Parameter der Deiters-Zustandsgleichung für die 140 binären Mischungen
8.1	Das System 1-Hexanol + CO_2 157
8.2	Das System 1-Decanol + CO_2 168
8.3	Das System 1-Hexanol + $CClF_3$ 180
8.4	Das System 1-Decanol + $CClF_3$ 191
8.5	Das System 1-Hexanol + SF_6 201
8.6	Das System 1-Decanol + SF_6 208
8.7	Das System Hexan + CO_2 211
8.8	Das System Hexan + $CClF_3$ 213
8.9	Das System Hexan + SF_6 215
8.10	Das System Decan + $CClF_3$ 216

Literaturverzeichnis

- /1/ G.M. Schneider, E. Stahl, G. Wilke (Eds.): Extraction with Supercritical Gases, Verlag Chemie, Weinheim, 1980.
- /2/ D.F. Williams, Chem. Eng. Sci. **36**, 1769 (1981)
- /3/ G. Brunner, S. Peter,
 - a) Chem. Ing. Tech. **53**, 529 (1981)
 - b) Sep. Sci. Technol. **17**, 199 (1982)
- /4/ L.G. Randall, Sep. Sci. Technol. **17**, 1 (1982)
- /5/ J.F. Ely, J.K. Baker, NBS Tech. Note (U.S.) **1070**, 1 (1983)
- /6/ E. Stahl, K.W. Quirin, D. Gerard: Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Paris, Tokio, 1987.
- /7/ E. Klesper, Angew. Chem. **90**, 785 (1978)
- /8/ U. van Wasen, I. Swaid, G.M. Schneider,
 - a) Angew. Chem. **92**, 585 (1980)
 - b) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **19**, 575 (1980)
- /9/ P.A. Peaden, M.L. Lee, J. Liq. Chromatogr. **5**, 179 (1982)
- /10/ J.S. Rowlinson, F.L. Swinton: Liquids and Liquid Mixtures, 3. Auflage, Butterworth, London 1982.
- /11/ G.M. Schneider, Fortschr. Chem. Forsch. **13**, 559 (1970)
- /12/ G.M. Schneider, Adv. Chem. Phys. **17**, 1 (1970)
- /13/ G.M. Schneider, Fluid Phase Equilib. **10**, 141 (1983)
- /14/ W.B. Streett in M.E. Paulaitis, J.M.L. Penninger, R.D. Gray und P. Davidson (Eds.): Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions, Ann Arbor Science, Michigan, 1983.
- /15/ R. Koningsveld, G.A.M. Diepen, Fluid Phase Equilib. **10**, 159 (1983)
- /16/ G.M. Schneider,
 - a) Angew. Chem. **90**, 762 (1978)
 - b) Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **17**, 716 (1978)
- /17/ G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 841 (1984)
- /18/ G.M. Schneider, Pure Appl. Chem. **55**, 479 (1983)

- /19/ G.M. Schneider, *Thermochim. Acta* **88**, 17 (1985)
- /20/ G.M. Schneider in *Experimental Thermodynamics*, B. Le Neindre, B. Vodar (Eds.), Butterworth, London, Chap. 16, Part 2, 1975
- /21/ U.K. Deiters, G.M. Schneider, *Fluid Phase Equilib.* **29**, 145 (1986)
- /22/ M. Costas, D. Patterson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **81**, 635 (1985)
- /23/ P. Saris, J.B. Rosenholm, E. Sjoblom, U. Henriksson, *J. Phys. Chem.* **90**, 660 (1986)
- /24/ A.D. Sherry in P.Schuster (Ed.): *The Hydrogen Bond - Recent Developments in Theory and Experiments*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1976.
- /25/ Y. DeGrandpre, J.R. Rosenholm, L.L. Lemelin, C. Jolicoeur in K.L. Mittal, E.J. Fendler (Eds.): *Solution Behav. Surfactants: Theor. Appl. Aspects*, (Proc. Int. Symp.) 1980 (Pub. 1982) **1**, 431
- /26/ H. Kleeberg, O. Kocak, W.A.P. Luck, *J. Solution Chem.* **11**, 611 (1982)
- /27/ H. Kleeberg, W.A.P. Luck, H.Y. Zheng, *Fluid Phase Equilib.* **20**, 119 (1985)
- /28/ D.A. Ibbitson, L.F. Moore, *J. Chem. Soc. B* **76**, 80 (1967)
- /29/ M. Kunst, D. van Duijn, P. Bordewijk, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 840 (1979)
- /30/ L. Wilson, R. Bicca De Alencastro, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **63**, 40 (1985)
- /31/ W.A.P. Luck, *Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem.* **14**, 199 (1981)
- /32/ W.A.P. Luck, *J. Mol. Struct.* **115**, 339 (1984)
- /33/ W.A.P. Luck, *J. Mol. Liq.* **32**, 41 (1986)
- /34/ W.A.P. Luck, H.Y. Zheng, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **80**, 1253 (1984)
- /35/ D. Schioeberg, T. Mentel, W.A.P. Luck, *J. Mol. Struct.* **129**, 237 (1985)
- /36/ A.N. Fletcher, C.A. Heller, *J. Phys. Chem.* **71**, 3742 (1967)
- /37/ E. Fishman, H.G. Drickamer, *J. Chem. Phys.* **24**, 548 (1956)

- /38/ R.J. Jakobson, Y. Mikawa, J.W. Brasch, *Appl. Spectrosc.* **24**, 333 (1970)
- /39/ R.J. Jakobsen, J. E. Katon, *Develop. Appl. Spectrosc.* **10**, 107 (1972)
- /40/ E. Whalley in H. Kelm (Ed.): *High Pressure Chemistry*, D. Reidel, Dordrecht 1978.
- /41/ R. Massuda, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **55**, 3211 (1977)
- /42/ G. Trudeau, P. Dupuis, C. Sandorfy, J.-M. Dumas, M. Guérin in "Topics in Current Chemistry", Vol. 93, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- /43/ G. Trudeau, K.C. Cole, R. Massuda, C. Sandorfy, *Can. J. Chem.* **56**, 1681 (1978)
- /44/ a) I. Nagata, K. Tamura, *Thermochim. Acta*, **57**, 331 (1982)
b) I. Nagata, K. Tamura, *Thermochim. Acta*, **77**, 281 (1984)
c) I. Nagata, *Fluid Phase Equilib.* **19**, 153 (1985)
d) I. Nagata, *Thermochim. Acta* **87**, 129 (1985)
e) I. Nagata, *Thermochim. Acta* **89**, 39 (1985)
f) T. Hofman, I. Nagata, *Fluid Phase Equilib.* **25**, 113 (1986)
g) I. Nagata, I. Kazunari, *Thermochim. Acta* **97**, 51 (1986)
- /45/ H. Wenzel, R.A.S. Moorwood, M. Baumgärtner, *Fluid Phase Equilib.* **9**, 225 (1982)
- /46/ R.H. Stokes, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **73**, 1140 (1977)
- /47/ A.J. Treszczanowicz, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.* **27**, 51 (1979)
- /48/ A. Bellemans, J.P. Ryckaert, D. Beltus, *J. Phys. A: Math. Gen.* **18**, 3567 (1985)
- /49/ A. Ksiazczak, H. Buchowski, *Fluid Phase Equilib.* **16**, 353 (1984)
- /50/ V. Brandani, *Fluid Phase Equilib.* **12**, 87 (1983)
- /51/ P. Huyskens, *J. Mol. Struct.* **100**, 403 (1983)
- /52/ P.L. Huyskens, P.C. Haulait-Pirson, *J. Mol. Liq.* **31**, 153 (1985)
- /53/ K. Marsh, F. Kohler, *J. Mol. Liq.* **30**, 13 (1985)
- /54/ R. Konrad, I. Swaid, G.M. Schneider, *Fluid Phase Equilib.* **10**, 307 (1983)

- /55/ I. Swaid, Dissertation, Bochum 1984
- /56/ I. Swaid, D. Nickel, G.M. Schneider, Fluid Phase Equilib. **21**, 95 (1985)
- /57/ A.F. Hollemann, E. Wiberg: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100.Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York 1976
- /58/ G.L. Rößling, Dissertation, Karlsruhe 1981
- /59/ G.L. Rößling, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **87**, 882 (1983)
- /60/ H. Ebeling, E.U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 862 (1984)
- /61/ K.B. Whetsel, Appl. Spectrosc. Rev. **2**, 1 (1968)
- /62/ L.G. Weyer, Appl. Spectrosc. Rev. **21**, 1 (1985)
- /63/ M.C. Bernard-Houplain, C. Sandorfy, Chem. Phys. Lett. **27**, 154 (1974)
- /64/ A.J. Melveger, J.W. Brasch, E.R. Lippincott, Vib. Spectra Struct. **1**, 51 (1972)
- /65/ M. Buback, Phys. Chem. Earth **13-14**, 345 (1981)
- /66/ G. Geppert, L. Kipke, Chem. Techn. **11**, 427 (1959)
- /67/ T. Masayuki, Y. Takashi, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **17**, 421 (1977)
- /68/ M. Buback, J. Schweer, H. Tups, Z. Naturforsch. **41a**, 505 (1986)
- /69/ M. Buback, J. Schweer, H. Tups, Z. Naturforsch. **41a**, 512 (1986)
- /70/ M. Buback, Habilitationsschrift, Universität Karlsruhe, 1978
- /71/ M. Buback, F.W. Nees, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **80**, 650 (1978)
- /72/ S. Angus, B. Armstrong (IUPAC): International Thermodynamic Tables of the Fluid State, Carbon Dioxide, Pergamon Press, Oxford (1976)
- /73/ A. Savitzki, M.J.E. Golay, Anal. Chem. **36** 1627 (1964)
- /74/ M. Buback, A.A. Harfoush, Z. Naturforsch. **380**, 528 (1983)
- /75/ G. Jordan - Engeln, R. Reutter: Numerische Mathematik für Ingenieure, B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich, 2. Auflage, 1978.

- /76/ R. Zurmühl: Praktische Mathematik für Ingenieure und Physiker, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 5. Auflage, 1965.
- /77/ D. Nickel, Diplomarbeit, Bochum 1984
- /78/ G. Geiseler, J. Fruwert, R. Hüttig, Chem. Ber. **99**, 1594 (1966)
- /79/ R. Piccolini, S. Winstein, Tetrahedron Lett. **13**, 4 (1959)
- /80/ W. Ditter, W.A.P. Luck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **73**, 562 (1969)
- /81/ A. Kolbe, Z. Phys. Chem. (Leipzig) **250**, 183 (1972)
- /82/ P. Klaboe, Z. Chem. **21**, 381 (1981)
- /83/ J. Pitha, R.N. Jones, Can. J. Chem. **44**, 3031 (1966)
- /84/ J. Pitha, R.N. Jones, Can. J. Chem. **45**, 2347 (1967)
- /85/ J. Pitha, R.N. Jones, NRCC Bulletin No. 12 National Research Council of Canada, Ottawa, 1968
- /86/ Handbook of Chemistry and Physics, 57th ed., The Chemical Rubber Company, Cleveland 1976/77
- /87/ E. Tawfik, J. Morsy, J. Chem. Eng. Data **15**, 256 (1970)
- /88/ a) U. Deiters, Chem. Eng. Sci. **36**, 1139 (1981)
b) U. Deiters, Chem. Eng. Sci. **36**, 1147 (1981)
- /89/ Thermodynamics Research Center Data Project, Supplementary Vol. I (1984)
- /90/ W.E. Danforth, Phys. Rev. **38**, 1224 (1931)
- /91/ U.K. Deiters, persönliche Mitteilung
- /92/ J.D. Hottovy, K.D. Luks, J.P. Kohn, J. Chem. Eng. Data **26**, 256 (1981)
- /93/ I. Matzik, Dissertation, Bochum 1984
- /94/ I. Matzik, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **89**, 551 (1985)
- /95/ H.H. Reamer, B.H. Sage, J. Chem. Eng. Data **10**, 49 (1965)
- /96/ H.M. Sebastian, J.J. Simmick, H. Mulin, K.-C. Chao, J. Chem. Eng. Data **25**, 138 (1980)
- /97/ M. Wirths, Dissertation, Bochum 1983
- /98/ M. Wirths, G.M. Schneider, Fluid Phase Equilib. **21**, 257 (1985)

- /99/ G. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 10 (1966)
- /100/ H. Kalra, H. Kubota, D.B. Robinson, H.J. Ng, J. Chem. Eng. Data **23**, 317 (1978)
- /101/ K. Ohyaki, T. Katayama, J. Chem. Eng. Data **21**, 53 (1976)
- /102/ Y.-H. Li, K.H. Dillard, R.L. Robinson, J. Chem. Eng. Data **26**, 53 (1981)
- /103/ G. Katzenski-Ohling, Dissertation, Bochum 1986
- /104/ Z. Alwani, G.M. Schneider, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **80**, 1310 (1976)
- /105/ D.C. Chappellear, J.C. Elgin, J. Chem. Eng. Data **6**, 415 (1961)
- /106/ H. Zeininger, Chem. Ing. Techn. **26**, 327 (1954)
- /107/ G. Brunner, Habilitationsschrift, Universität Erlangen 1978
- /108/ E. Brunner, J. Chem. Thermodyn. **17**, 669 (1985)
- /109/ R.J. Wilcock, R. Battino, W.F. Danforth, E. Wilhelm, J.Chem. Thermodyn. **10**, 817 (1978)
- /110/ R.L. Scott, Phys. Chem. **62**, 136 (1958)
- /111/ I.M. Croll, R.L. Scott, J. Phys. Chem. **68**, 2853 (1964)
- /112/ F.L. Swinton, in M. McGlashan (Ed.): Chemical Thermodynamics Vo. II, A Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London 1978.
- /113/ G. Braun, H. Schmidt, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **88**, 891 (1984)
- /114/ C. Josefiak, Dissertation, Bochum 1978
- /115/ C. Josefiak, G.M. Schneider, J. Phys. Chem. **83**, 2126 (1979)
- /116/ S.M. Walker: "Molecular Acoustics and Conformational Behaviour" in W.J. Orville-Thomas (Ed.): Internal Rotation in Molecules, J. Wiley & Sons, London 1974
- /117/ R. Ledwig, Dissertation, Bochum 1986
- /118/ U.K. Deiters, Habilitationsschrift, Universität Bochum 1986
- /119/ O. Redlich, J.N.S. Kwong, Chem. Rev. **44**, 233 (1949)
- /120/ U. Deiters, Dissertation, Bochum 1979
- /121/ U.K. Deiters, Fluid Phase Equilib. **8**, 123 (1982)
- /122/ U.K. Deiters, Fluid Phase Equilib. **13**, 109 (1983)

- /123/ U.K. Deiters, Fluid Phase Equilib. (zur Veröffentlichung
angenommen)
- /124/ U. Deiters, Chem. Eng. Sci. **37**, 855 (1982)
- /125/ B.J. Thijsse, J. Chem. Phys. **74**, 4678 (1981)
- /126/ Thermodynamics Research Center Data Project, Supplemen-
tary Vol. II (1984)
- /127/ J. Timmermans: Physico-Chemical Constants of Pure Organic
Compounds, Vol.2, Elsevier Publishing Company, Amsterdam,
London, New York 1950.
- /128/ A.Rose, T. Papahronis, E.T. Williams, J. Chem. Eng. Data
3, 216 (1958)
- /129/ D. Ambrose, C.H.S. Sprake, J. Chem. Thermodyn. **2**, 631
(1970)
- /130/ J. Friedrich, Dissertation, Bochum, in Vorbereitung

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich sehr herzlich für die Möglichkeit diese Arbeit durchführen zu können sowie für zahlreiche wertvolle Anregungen und unterstützende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Privatdozent Dr. U.K. Deiters gilt mein besonderer Dank für die gewährte Unterstützung sowie für viele hilfreiche Diskussionen insbesondere beim Einsatz der von ihm zur Verfügung gestellten Rechnerprogramme.

Herrn Privatdozent Dr. H.J. Götze danke ich für das Überlassen eines Rechnerprogrammes zur Spektrentrennung.

Für die Hilfe bei der Lösung apparativer Probleme danke ich Herrn D. Lübke, Herrn R. Renzewitz und Herrn D. Rösener.

Darüberhinaus danke ich allen Lehrstuhlangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Dieter Nickel
Geburtsdatum, -ort: 4.8.1958, Essen
Eltern: Gerhard Nickel,
Else Nickel, geb. Strothotte
Familienstand: ledig

Schulischer und beruflicher Werdegang

Schulen: 1965 - 1968 Grundschule in Essen
1968 - 1977 Alfred-Krupp-Schule (Gymnasium)
in Essen
Juni 1977 Abitur

Wehrdienst: Juli 1977 -
Sep. 1978 Grundwehrdienst in Rotenburg/W.
und Münster

Studium: WS 1978/79-
WS 1983/84 Chemiestudium an der Ruhr-
Universität in Bochum

Studienabschluß: Feb. 1984 Diplom

Dissertation: seit März 1984

Arbeitsverhältnisse: Juli 1983-
Apr. 1984 Studentische Hilfskraft am
Lehrstuhl für Physikalische
Chemie II

seit Apr. 1984 Wissenschaftlicher Mitarbei-
ter am Lehrstuhl PC II

